

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STAVEBNÍ

FACULTY OF CIVIL ENGINEERING

ÚSTAV TECHNOLOGIE STAVEBNÍCH HMOT A DÍLCŮ

INSTITUTE OF TECHNOLOGY OF BUILDING MATERIALS AND COMPONENTS

**PŘÍPRAVA A STANOVENÍ VLASTNOSTÍ RŮZNÝCH
POLYMORFŮ C3S**

PREPARATION OF THE DIFFERENT C3S POLYMORPHS AND THE DETERMINATION OF THEIR
PROPERTIES

DIPLOMOVÁ PRÁCE

DIPLOMA THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Simona Ravaszová

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. KAREL DVOŘÁK, Ph.D.

BRNO 2017



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

FAKULTA STAVEBNÍ

Studijní program	N3607 Stavební inženýrství
Typ studijního programu	Navazující magisterský studijní program s prezenční formou studia
Studijní obor	3607T020 Stavebně materiálové inženýrství
Pracoviště	Ústav technologie stavebních hmot a dílců

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

Student	Bc. Simona Ravaszová
Název	Příprava a stanovení vlastností různých polymorfů C3S
Vedoucí práce	Ing. Karel Dvořák, Ph.D.
Datum zadání	31. 3. 2017
Datum odevzdání	12. 1. 2018

V Brně dne 31. 3. 2017

prof. Ing. Rostislav Drochytka, CSc.,
MBA
Vedoucí ústavu

prof. Ing. Rostislav Drochytka, CSc.,
MBA
Děkan Fakulty stavební VUT

PODKLADY A LITERATURA

1. DUDA, H.,W., Cement Data-book, Bauverlag GmbH Wiesbaden und Berlin, 1975
2. Wesselsky A., Jensen O.M.: Synthesis of pure Portland cement phases
3. Hewlett P., Leas Chemistry of Cement and Concrete, 4th Edition.
4. Staněk T., Sulovský P.: The influence of the alite polymorphism on the strength of the Portland cement.

ZÁSADY PRO VYPRACOVÁNÍ

Práce se bude zabývat metodikou přípravy hlavního slínkového minerálu, kterým je alit. Cílem bude laboratorně připravit různé polymorfy tohoto minerálu a analyzovat jejich vlastnosti.

Teoretická část:

Vyhodnotit dostupné tuzemské a zahraniční poznatky v řešené problematice. Vyhodnotit dostupnou literaturu v oblasti přípravy kalcium silikátových fází a jejich analýzy. Zpracovat rešerši vlastností tohoto slínkového minerálu a jejich polymorfů.

Experimentální část:

1) Navrhnout a optimalizovat metodiku přípravy čistých polymorfů Alitu. V této oblasti lze využít metody popsané Wesselským & Jensenem. Ověřit čistotu, krystalografickou strukturu, morfologii a chemické složení připravených minerálů dostupnými analytickými metodami.

2) Popsat rozdíly ve vlastnostech připravených polymorfů. Zejména jejich tvrdost, štěpnost a eventuálně melitelnost. Pomocí XRD vyhodnotit změny v krystalinitě. A vyhodnotit sklon k přednostní orientaci při přípravě vzorků pro XRD analýzu.

Rozsah práce cca 90 stran formátu A4 včetně grafických příloh.

STRUKTURA DIPLOMOVÉ PRÁCE

VŠKP vypracujte a rozčleňte podle dále uvedené struktury:

1. Textová část VŠKP zpracovaná podle Směrnice rektora "Úprava, odevzdávání, zveřejňování a uchovávání vysokoškolských kvalifikačních prací" a Směrnice děkana "Úprava, odevzdávání, zveřejňování a uchovávání vysokoškolských kvalifikačních prací na FAST VUT" (povinná součást VŠKP).

2. Přílohy textové části VŠKP zpracované podle Směrnice rektora "Úprava, odevzdávání, zveřejňování a uchovávání vysokoškolských kvalifikačních prací" a Směrnice děkana "Úprava, odevzdávání, zveřejňování a uchovávání vysokoškolských kvalifikačních prací na FAST VUT" (nepovinná součást VŠKP v případě, že přílohy nejsou součástí textové části VŠKP, ale textovou část doplňují).

Ing. Karel Dvořák, Ph.D.

Vedoucí diplomové práce

ABSTRAKT

Diplomová práca sa zaoberá metodikou prípravy hlavného slinkového minerálu alitu. Obsahom tejto práce je návrh a optimalizovanie metodiky prípravy čistých polymorfov alitu, analyzovanie ich vlastností dostupnými analytickými metódami a pomocou XRD-analýzy vyhodnotenie zmeny v kryštalinite v procese prípravy týchto polymorfov.

KĹÚČOVÉ SLOVÁ

Trikalciúmsilikát (Alit), polymorfizmus, monoklinický alit, triklinický alit, XRD-analýza, veľkosť kryštálov, Scherrerova rovnica

ABSTRACT

Diploma thesis deals with the methodology of preparation of alit – the main clinker mineral. The content of this work involves design and optimization of the methodology of preparation of pure alit polymorphs, analysis of their properties by available analytical methods and evaluation of the change of crystallinity in the process of preparation of these polymorphs by XRD-analysis.

KEYWORDS

Tricalciumsilicate (Alite), polymorphism, monoclinic alite, triclinic alite, X-ray diffraction (XRD), crystallite size, Scherrer equation

BIBLIOGRAFICKÁ CITÁCIA VŠKP

Bc. Simona Ravaszová *Příprava a stanovení vlastností různých polymorfů C_3S* . Brno, 2017. 85 s., 9 s. příl. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav technologie stavebních hmot a dílcov. Vedúci práce Ing. Karel Dvořák, Ph.D.

PREHLÁSENIE

Prehlasujem, že som diplomovú prácu spracoval(a) samostatne a že som uviedol(a) všetky použité informačné zdroje.

V Brne dňa 12. 1. 2018

Bc. Simona Ravaszová
autor práce

POĎAKOVANIE

Na tomto mieste sa chcem poďakovať pánovi Ing. Karolovi Dvořákovi, PhD., za odborné a pedagogické vedenie, ktorý mi v priebehu celej diplomovej práce pomáhal.

Bc. Simona Ravaszová

Obsah

ÚVOD	10
TEORETICKÁ ČASŤ	11
1 PORTLANDSKÝ CEMENT	11
1.1 Portlandský slinok.....	11
1.2 Chemické zloženie	11
1.3 Mineralogické zloženie	13
2 ALIT (C_3S).....	16
2.1 Polymorfizmus C_3S	17
2.1.1 Polymorfy alitu - M1 a M3	18
2.1.1.1 Vplyv MgO a SO_3 na polymorfizmus alitu	19
2.2 Mikroskopické vlastnosti C_3S	19
3 KRYŠTALICKÉ LÁTKY.....	19
3.1 Kryštalografické sústavy.....	20
3.2 Kryštalit	22
4 RENTGENOVÁ DIFRAKČNÁ ANALÝZA (XRD).....	22
4.1 Rentgenové žiarenie.....	23
4.2 Princíp rentgenového difraktografu	23
4.3 Difrakcia rentgenového žiarenia na kryštalických látkach	24
4.3.1 Braggova rovnica	25
4.3.2 Laueho rovnice	26
4.4 Vyhodnotenie RTG difrakčného záznamu a identifikácia minerálov.....	27
5 DIFRAKČNÉ METÓDY	29
5.1 Prášková difrakčná metóda	29
5.1.1 Príprava vzorky pre práškovú difrakčnú metódu.....	29
5.1.2 Špecifické problémy práškovej difrakcie	30
5.1.3 Vyhodnotenie výsledkov práškovej difrakčnej metódy.....	31
5.1.3.1 Rietveldova metóda	32
6 VÝPOČET VEĽKOSTI KRYŠTALITOV	33
6.1 Kryštalinita.....	35
PRAKTICKÁ ČASŤ	36
1 CIEĽ PRÁCE	36
2 POSTUP PRÁCE A METODIKA	36

2.1	Etapa č. 1.....	36
2.1.1	Návrh a príprava polymorfov M1 a M3.....	36
2.1.2	Optimalizácia prípravy polymorfu M3	38
2.2	Etapa č. 2.....	38
2.2.1	Výpočet veľkosti kryštálov.....	40
2.3	Etapa č. 3.....	41
3	POUŽITÉ SUROVINY	45
4	POUŽITÉ PRÍSTROJE	45
5	VÝSLEDKY PRÁCE.....	46
5.1	Etapa č. 1.....	46
5.1.1	Príprava M1 a M3 polymorfov	46
5.1.2	Vyhodnotenie optimalizácie polymorfu M3	49
5.1.3	Vyhodnotenie tvaru zŕn	52
5.1.4	Vyhodnotenie sklonu materiálu k prednostnej orientácii	52
5.2	Etapa č. 2.....	53
5.2.1	Vyhodnotenie výsledkov XRD-analýzy triklinického alitu.....	53
5.2.2	Vyhodnotenie vplyvu páliaceho režimu na kryštalinitu triklinického alitu.....	54
5.2.3	Optimalizácia páliaceho režimu triklinického alitu	63
5.2.4	Vyhodnotenie tvaru zŕn	65
5.2.5	Vyhodnotenie sklonu k prednostnej orientácii	66
5.3	Etapa č. 3.....	67
5.3.1	Vyhodnotenie výsledkov XRD-analýzy	67
5.3.2	Vyhodnotenie vplyvu páliaceho režimu na veľkosť kryštálov.....	68
5.3.3	Vyhodnotenie tvaru zŕn	71
6	DISKUSIA VÝSLEDKOV	72
6.1	Etapa č. 1.....	72
6.2	Etapa č. 2.....	74
6.3	Etapa č. 3.....	76
7	ZÁVER.....	77
	ZDROJE	78
	ZOZNAM OBRÁZKOV	82
	ZOZNAM TABULIEK	84
	PRÍLOHY	86

Úvod

Najdôležitejšou zložkou priemyslovo vyrábaného Portlandského slinku resp. Portlandského cementu je slinkový minerál alit, ktorého základnou fázou je vysokoteplotný C_3S (Ca_3SiO_5). Tento minerál sa vyznačuje výrazným polymorfizmom a dodnes bolo užho identifikovaných 7 štruktúrne si veľmi podobných modifikácií, tri triklinické (T1, T2, T3), tri monoklinické (M1, M2, M3) a jedna trigonálna (R).

Formovanie kryštalografických polymorfov alitu závisí najmä od teploty a času výpalu, od podmienok chladenia a od prítomnosti stopových prvkov v kryštalickej štruktúre pochádzajúcich zo vstupných surovín a paliva. V priemyslovo vyrábanom slinku sa v dôsledku prítomnosti stopových prvkov nachádzajú dva dôležité polymorfy, a to M1 a M3. V posledných rokoch sa stala kvantifikácia týchto polymorfov záujmom viacerých výskumov, ktoré tvrdia o rozdieloch v reaktivite synteticky pripravených polymorfov M1 a M3.

Práca je pokračovaním bakalárskej práce, ktorá sa venovala príprave synteticky čistého polymorfu alitu – T1. Zaoberá sa návrhom a optimalizovaním metodiky prípravy tohto polymorfu spolu s ďalšími dvoma polymorfami, a to M1 a M3. Cieľom je laboratórne pripraviť tieto polymorfy a analyzovať ich vlastnosti. Overí sa ich čistota, kryštalografická štruktúra, morfológia a chemické zloženie dostupnými analytickými metódami, a zároveň sa popíšu rozdiely v ich vlastnostiach najmä tvrdosť a štiepnosť. Pomocou XRD analýzy sa vyhodnotia zmeny v kryštalinite a sklon k prednostnej orientácii pri príprave vzoriek pre XRD analýzu.

TEORETICKÁ ČASŤ

1 Portlandský cement

Je to jemne mletá, prášková anorganická látka zložená z Portlandského slinku a prípadných prísad a prímiesí, ktorá po zmiešaní s vodou vytvára kašu, ktorej hydraulické vlastnosti zabezpečia, že proces tuhnutia a tvrdnutia prebieha na vzduchu aj pod vodou, a to v dôsledku prebiehajúcich hydratačných reakcií. Po zatvrdnutí si cementový kameň zachováva svoju pevnosť a stálosť na vzduchu i pod vodou a tvorí jednu zo základných zložiek betónu [1,2].

1.1 Portlandský slinok

Najvýznamnejšou súčasťou cementu je Portlandský slinok, ktorý sa vyrába zo surovinovej múčky pripravenej suchým, polosuchým alebo mokrým spôsobom. Jej výpalom v cementárskej peci pri teplote 1450 °C s následným rýchlym ochladením a rozomletím na potrebnú jemnosť spravidla so sadrovcom ako regulátorom rýchlosti tuhnutia vzniká výsledný produkt – cement. O konečných vlastnostiach Portlandského slinku ako hlavnej zložky cementu rozhoduje jeho chemické a mineralogické zloženie [2].

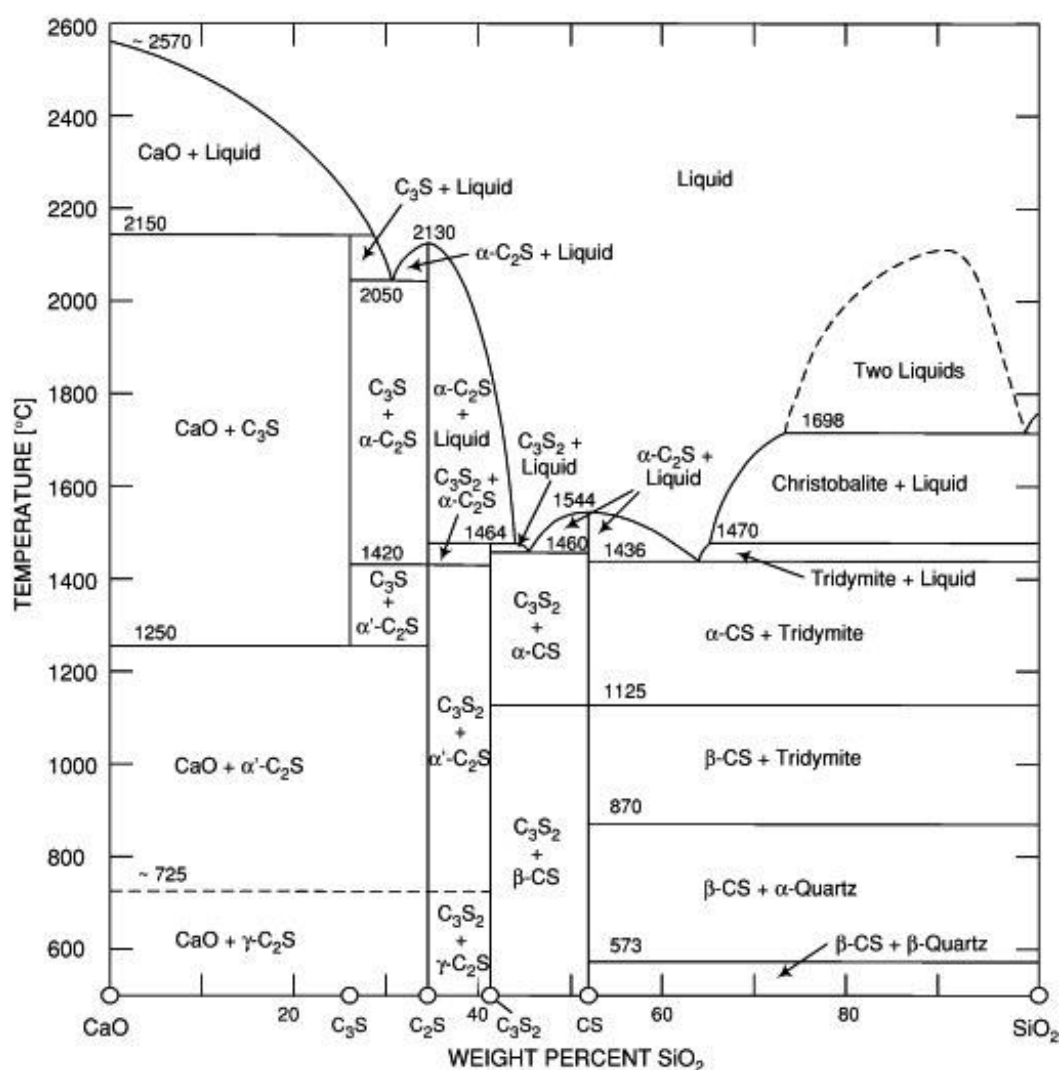
1.2 Chemické zloženie

Cementový slinok nie je jednou chemickou zlúčeninou a nemožno jeho chemické zloženie vyjadriť jedným chemickým vzorcom. Je to zmes viacerých zlúčenín, z ktorých takmer žiadna nie je v pravom zmysle slova čistá látka. Chemické zloženie slinku sa vyjadruje prostredníctvom obsahu oxidov, ktoré sa na jeho vzniku priamo podieľajú. Až 96 % celkového obsahu oxidov tvoria štyri hlavné oxidy, a to CaO, SiO₂, Al₂O₃ a Fe₂O₃. Ich pomer sa vyjadruje tzv. modulmi a má primárny význam na vlastnosti cementu [1]. Ďalšie, už minoritné oxidy sú obsiahnuté podľa druhu použitých surovinových zložiek. Chemické zloženie portlandského slinku vyrábaného priemyslovo sa pohybuje obvykle v týchto medziach :

- 61,0 – 68,0 % CaO
- 20,0 – 24,0 % SiO₂
- 4,0 – 8,0 % Al₂O₃
- 2,0 – 4,0 % Fe₂O₃
- 0,1 – 0,3 % P₂O₅

- 0,5 – 6,0 % MgO
- 0,2 – 1,0 % SO₃
- 0,8 – 1,5 % Na₂O + K₂O
- 0,1 – 0,5 % TiO₂

I keď chemické zloženie, a to najmä pomer štyroch hlavných oxidov CaO, SiO₂, Al₂O₃ a Fe₂O₃ má veľmi dôležitý význam, vlastnosti produktu závisia takisto i na spôsobe tepelného spracovania a úprave slinku mletím, prípadne na prídavku ďalších látok k cementu [3,4]. Tieto oxidy sa pri výpale cementárskej suroviny pri vysokej teplote podieľajú na vzniku kryštalických kremičitanov, hlinitanov a železitanov vápenatých, ktoré sú súhrnne označované ako slinkové minerály.



Obr. 1 : Fázový diagram sústavy CaO-SiO₂ [5]

1.3 Mineralogické zloženie

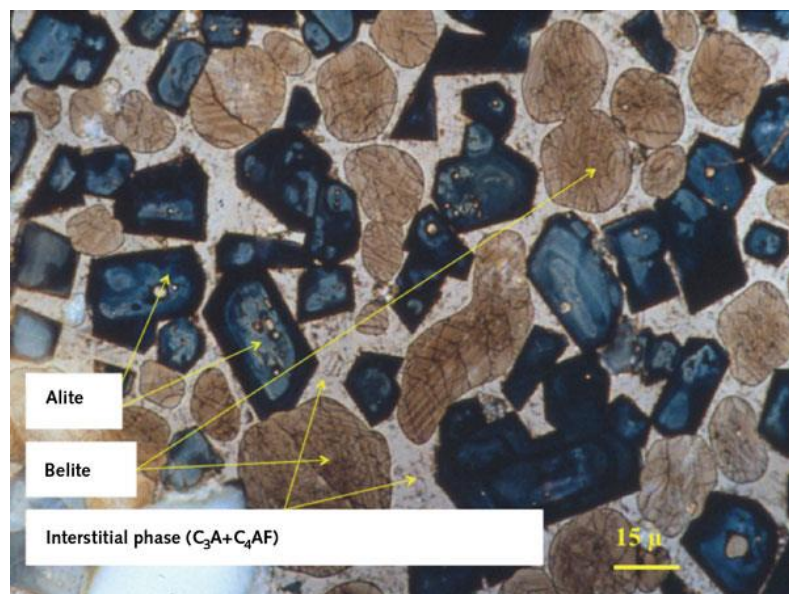
O konečných vlastnostiach slinku a cementu nerozhoduje priamo zloženie chemické ale zloženie mineralogické. Z hľadiska fázových rovnováh hovoríme tiež o zložení fázovom. Mineralogické zloženie slinku je výsledkom použitých surovín a technológie výroby. Významnou pomôckou pri úvahách o fázovom zložení slinku sú fázové diagramy, ktoré umožňujú grafické odčítanie alebo výpočty podielov jednotlivých fáz [4].

Dva cementy o rovnakom chemickom zložení môžu mať teda odlišné vlastnosti, spôsobené iným mineralogickým zložením. Ich hydraulické vlastnosti ovplyvňuje okrem fázového zloženia tiež veľkosť kryštálov.

Portlandský slinok je komplexný viacfázový materiál, a ako už bolo uvedené je zmesou rôznych vápenatých kremičitanov, hlinitanov, železitanov, hlinitoželezitanov a ich tuhých roztokov. Hovoríme o hydraulickej látke, ktorá musí pozostávať najmenej z dvoch tretín hmotnosti z kremičitanov vápenatých ($3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ a $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) a vo zvyšku sú obsiahnuté slinkové fázy obsahujúce hliník, železo a iné zlúčeniny [6].

Dodnes je známych v Portlandskom slinku viac ako 25 minerálov. Je nutné rozlišovať čisté minerály od technických, ktoré sú v slinku obvykle pozmenené prítomnosťou ďalších zložiek či nečistôt v pevnom roztoku. Medzi najvýznamnejšie technické fázy vyskytujúce sa v slinku sú alit (C_3S), belit (C_2S), trikalciualuminát (C_3A) a brownmillerit (C_4AF) (podľa Törnebohma) a ich polymorfy. C_3A a C_4AF tvoria medzernú hmotu slinku. Spolu s týmito fázami sa v Portlandskom slinku vyskytujú zvyšky nezreagovaného CaO a sklená fáza. V zanedbateľnom ale pomerne významnom množstve je prítomný periklas (MgO) a alkalické sírany. Priemerný obsah hlavných minerálov v Portlandského slinku je nasledovný [3]:

▪ trikalciium silikát (alit)	Ca_3SiO_5	63,0 %
▪ dikalcium silikát (belit)	Ca_2SiO_4	20,0 %
▪ trikalciium aluminát	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	8,0 %
▪ tetrakalciumaluminát ferrit (celit)	$\text{Ca}_2\text{AlFeO}_5$	7,0 %
▪ voľné CaO		1,0 %
▪ voľné MgO (periklas)		1,5 %



Obr. 2 : Vzorka slinku pod optickým mikroskopom, alit (modré kryštály), belit (hnedé kryštál) [7]

Hlavnou zložkou portlandského slinku je **alit** (C_3S), ktorý tvorí spravidla viac ako 60 % jeho hmotnosti. Tomuto minerálu bude venovaná nasledujúca kapitola.

Druhým z dvojice kalcium silikátov Portlandského slinku je **belit** (C_2S). Belit sa vyznačuje nízkymi počiatocnými, ale veľmi dobrými dlhodobými pevnosťami. Jeho hydratácia prebieha pozvoľna, pričom sa vyvíja pomerne nízke hydratačné teplo 250 kJ.kg^{-1} [8].

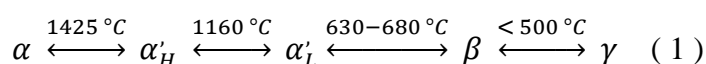
Rýchlosť zmeny vo vývoji tepla vedie k vytvoreniu 5 dodnes identifikovaných kryštálových modifikácií (polymorfov) belitu, a to :

- α – hexagonálna
- α'_H – ortorombická (vysokoteplotná)
- α'_L – ortorombická (nízkoteplotná)
- β – monoklinická
- γ – ortorombická.

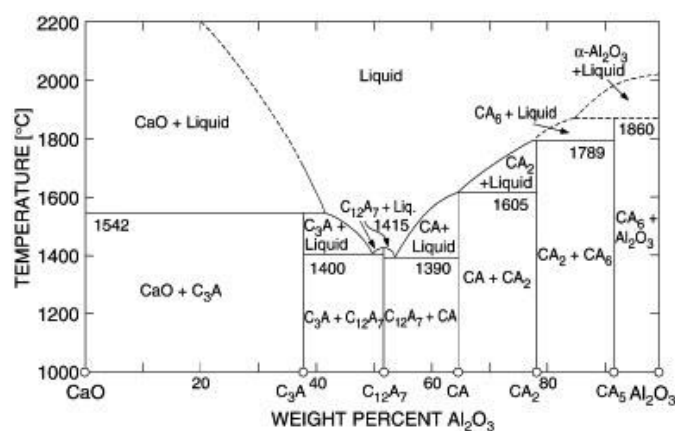
V priemyslovo vyrábanom slinku je možný výskyt všetkých týchto foriem, spravidla však dominuje $\beta - C_2S$, ktorá obsahuje vo forme tuhého roztoku aj ďalšie zložky, a to predovšetkým Fe_2O_3 [9].

β - fáza belitu patrí medzi hlavné polymorfy v priemyslovo vyrábanom slinku, a to vďaka jeho najnižšej rýchlosti vývoja tepla v procese hydratácie cementu [10].

$\beta - C_2S$ je metastabilný a v bežnom Portlandskom slinku je proti transformácii na nežiaduci $\gamma - C_2S$ stabilizovaný tuhými roztokmi a rýchlym chladením. Premena $\beta \rightarrow \gamma - C_2S$ je spojená s veľkou expanziou, pričom dochádza k rozpadu slinku bohatého na C_2S až na prach, a zároveň je veľmi nežiaduca z dôvodu nehydrauličnosti $\gamma - C_2S$. Tejto premene sa zabraňuje rýchlym ochladením slinku a stabilizáciou pomocou prítomnosti sklenej fázy [4]. Pre stabilizáciu jednotlivých modifikácií je teda dôležitý druh a množstvo vedľajších oxidov, teplota výpalu a rýchlosť chladenia. Vysokoteplotné polymorfy belitu môžu existovať pri laboratórnej teplote a tlaku iba v prípade stabilizácie cudzími iónmi. Polymorfná transformácia belitu, ktorá prebieha pri chladení z teplôt nad 1400 °C je znázornená v nasledujúcej schéme [9] :



Trikalciumaluminát (C₃A), je v Portlandskom slinku spoločne s MgO a sklenou fázou súčasťou tmavej medzernej hmoty. V závislosti na množstve obsiahnutých nečistôt vo forme Na⁺ a K⁺ iónov sa môže vyskytovať v rôznych polymorfných modifikáciách. Čistý trikalciumaluminát sa vyskytuje iba v jednej kryštalickej modifikácii, a to kubickej, avšak s vyšším obsahom už zmienených alkálií dochádza k zmenám v jeho kryštalickej mriežke z kubickej na ortorombickú až monoklinickú. Trikalciumaluminát sa vyznačuje veľmi rýchlym tuhnutím a tvrdnutím, a preto sa z tohto dôvodu pridáva sadrovec, ktorý plní funkciu regulátora tuhnutia. Zo všetkých slinkových minerálov vyvíja najväčšie hydratačné teplo až 860 kJ.kg⁻¹, a preto cementy obsahujúce vyššie množstvo C₃A nie sú vhodné pre masívne konštrukcie [8].



Obr. 3 : Fázový diagram sústavy CaO-Al₂O₃ [5]

Ďalšou z aluminátových fáz Portlandského slinku je **b(C₄AF)**. Ide o pevný roztok hypotetických zložiek C₂A a C₂F, takže sa zloženie tohto slinkového minerálu pohybuje v rozmedzí C₆A₂F – C₆AF₂. C₄AF. Spoločne s C₃A vytvára sklovitú fázu medzi kryštálmi alitu a belitu alebo ich zhluky v slinku portlandského cementu. Vzhľadom k tomu, že sa táto fáza javí v odrazenom svetle svetelného mikroskopu ako svetlá, hovoríme o svetlej medzernej hmote. Vyvíja hydratačné teplo 420 kJ.kg⁻¹ a dosahuje nízke počiatočné aj konečné pevnosti [3].

Ako ďalšie fázy vystupujú v slinku **voľné vápno (CaO)**, ktoré je zvyškom nezreagovaného CaO zo zmesi surovín alebo ktoré vzniká rozpadom alitu na belit a CaO pri nedokonalom chladení slinku. Voľné CaO kryštalizuje v kubickej sústave a v dobre vypálenom slinku sa jeho obsah pohybuje do 1 %.

MgO (periklas) kryštalizuje takisto v kubickej sústave a v priemyslovo vyrábanom slinku je prítomný vo forme minerálu periklas. Z neskorej hydratácie MgO, a tým spôsobených objemových zmien je jeho obsah limitovaný 6 %.

V slinku portlandského cementu sa vyskytuje **sklená fáza** ako stuhnutá tavenina vznikajúca nedokonalou kryštalizáciou C₃A. Jej obsah sa pohybuje v rozmedzí 2 – 25 % a zlepšuje objemovú stálosť [8].

2 Alit (C₃S)

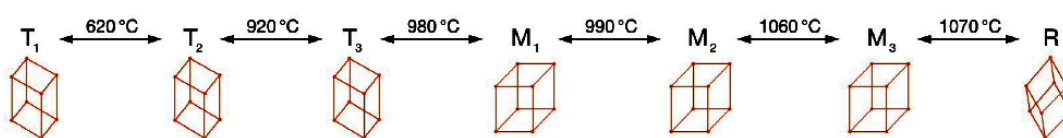
Alit (Ca₃SiO₅, C₃S) je dominantnou fázou Portlandského slinku, ktorej množstvo je spravidla vyššie ako 60 %. Je to v podstate trikalciúmsilikát (C₃S) s istým množstvom Al₂O₃, MgO, Fe₂O₃ a ďalších zložiek v podobe pevných roztokov v jeho štruktúre. C₃S vzniká pri teplotách vyšších ako 1250 °C a v portlandskom slinku sa nachádza v nestabilnom podchladenom stave, pretože jeho existenčná oblasť sa nachádza pri teplotách 1250 – 1900 °C. Pod teplotou 1250 °C sa alit rozkladá na C₂S (belit) a CaO (voľné vápno). Aj napriek tomu, že je alit pod touto teplotou nestabilný, je možné ho veľmi rýchlym ochladením uchovať ako fázu metastabilnú a to z dôvodu, že rozklad na belit a voľné vápno v tak krátkom čase nenastane. Alit je stabilnou fázou za normálnej teploty aj vďaka prítomnosti cudzích iónov v slinku akými sú napríklad Mg²⁺, Al³⁺, Fe³⁺ a s veľmi nízkym podielom K⁺ a Na²⁺ v jeho štruktúre [3,4].

Čistý trikalciúmsilikát obsahuje 73,7 hm.% CaO a 26,3 hm. % SiO₂, pričom v priemyslovo vyrábaných slinkoch obsahuje navyše približne 3 – 4 hm. % cudzích iónov.

2.1 Polymorfizmus C₃S

Polymorfia je jav, kedy chemická zlúčenina vytvára dve alebo viac minerálnych fáz s rozdielnou štruktúrou, ktoré sa označujú ako polymorfne modifikácie. Pri vzniku polymorfných modifikácií zohráva dôležitú úlohu teplota a tlak. Z termodynamického hľadiska sa polymorfne modifikácie vyznačujú rôznym obsahom voľnej energie. Modifikácie s najmenším obsahom voľnej energie označujeme ako stabilné, ostatné sú za normálnych podmienok nestabilné. Nestabilné modifikácie sa menia samovoľne alebo pri dodaní určitej energie na modifikácie stabilné.

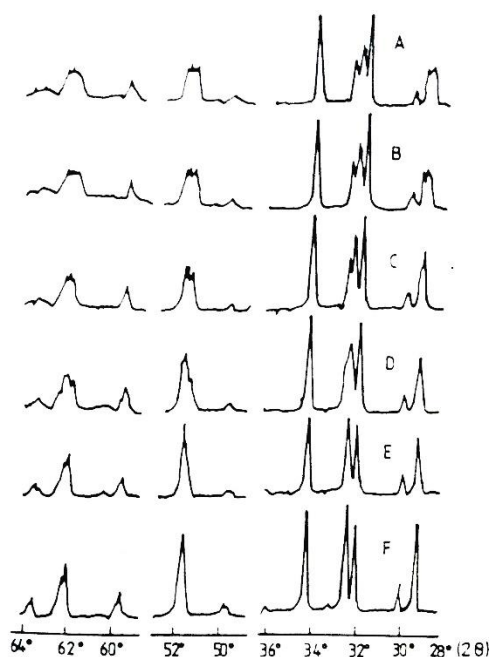
Alit je charakteristický výrazným polymorfizmom. V priebehu zahrievania podstupuje niekoľko reverzibilných fázových transformácií, ktorých postupnosť vrátane transformačných teplôt je znázornená v nasledujúcej schéme [11] :



Do dnešného dňa bolo u alitu identifikovaných 7 štruktúrne si veľmi podobných modifikácií, 3 triklinické (T₁, T₂, T₃), 3 monoklinické (M₁, M₂, M₃) a 1 trigonálna (R), ktoré sú závislé od teploty a obsahu nečistôt [12].

V laboratórnych podmienkach je stabilná modifikácia **T1**. Je najjednoduchšia na prípravu, pretože vzniká chladením čistej zlúčeniny C₃S. V priemyslovo vyrábaných slinkoch sa však alit stabilný pri izbovej teplote nachádza v modifikáciách **M1**, **M3** alebo v ich kombinácii, a to v dôsledku prítomnosti cudzích iónov. Veľmi zriedka sa môže v slinku minoritne objavovať aj modifikácia **T2** [13].

Alotropné fázové premeny C₃S sú podrobne skúmané mikroskopicky, pomocou DTA a vysokoteplotnej rentgenovej difraktometrie. Jednotlivé modifikácie C₃S pripravené synteticky je možné pomerne ľahko rozlíšiť pomocou rentgenovej difrakčnej analýzy, ako je zrejmé z nasledujúceho obrázku :



Obr. 4 : Rentgenové difrakčné záznamy C_3S (A,B,C – triklinické, D – monoklinické, E,F – romboedrické modifikácie) [3]

Na základe týchto údajov je možné stanoviť príslušné modifikácie alitu v priemyslovo vyrábanom Portlandskom slinku.

2.1.1 Polymorfy alitu - M1 a M3

Obsah nečistôt akými sú najmä horčík, hliník a síra spôsobujú zmenu triklinickej formy na monoklinickú formu alitu. Obsah týchto nečistôt sa môže pohybovať do 4 % [14].

Rozhodujúcimi faktormi pre stabilizáciu modifikácií je proces nukleácie a kryštalizácie alitu a obsah oxidov MgO a SO_3 .

Vysoká intenzita nukleácie a pomalý, stabilný rast kryštálov spoločne so zvýšeným obsahom MgO stabilizuje pri izbovej teplote polymorf **M3**. Pri vysokom presýtení taveniny a pomalejšej kryštalizácii v priebehu intenzívnej nukleácie vznikajú malé kryštály M3 s nízkym počtom inklúzií. To znamená, že z vysoko presýtenej taveniny môže alit kryštalizovať tak rýchlo, že zachytáva cudzie ióny v prospech tvorby M3 pri teplote okolia.

Nízka intenzita nukleácie a rýchly, nestabilný rast kryštálov za zvýšeného obsahu SO_3 vedie k vzniku stabilného polymorfu **M1**. V prípade nízkeho presýtenia taveniny prevažuje rast kryštálov nad nukleáciou a nízký počet jadier vedie k rýchlemu rastu veľkých nepravidelných kryštálov M1 s hojným počtom inklúzií belitu.

Čiže pri kryštalizácii z taveniny s nízkym stupňom presýtenia má tendenciu tvoriť M1. Existencia M1 a M3 závisí od stupňa presýtenia počas kryštalizácie a koreluje s veľkosťou kryštálu z hľadiska presýtenia taveniny [15,16].

M1 a M3 polymorfy sa identifikujú prostredníctvom rentgenovej difrakčnej analýzy a vysoko-teplotnou mikrofotometriou udávajúcou hodnoty dvojlomu v závislosti na teplote. Polymorfy M1 a M3 sa od seba odlišujú prostredníctvom merania dvojlomu pričom polymorf M3 sa vyznačuje dvakrát vyšším dvojlomom ako M1 [17,18].

2.1.1.1 Vplyv MgO a SO₃ na polymorfizmus alitu

Prítomnosť oxidov MgO a SO₃ ovplyvňuje nielen rýchlosť tvorby alitu ale má výrazný dopad na jeho polymorfizmus, fázové a chemické zloženie, a tým aj na výsledné vlastnosti cementu.

MgO a SO₃ patria medzi najčastejšie sa vyskytujúce oxidy v priemyslovo vyrábanom slinku. Vhodne zvolený hmotnostný pomer medzi MgO a SO₃ modifikuje polymorfy alitu v slinku.. Podľa Maki & Goto [15] vysoký obsah SO₃ s prídavkom MgO vedie k tvorbe M1, zatiaľ čo nízky obsah SO₃ vedie k tvorbe M3 [19,15].

2.2 Mikroskopické vlastnosti C₃S

- Kryštály alitu sú idiomorfne, sklovité a kompaktné, zvyčajne šesťhranné v priereze v závislosti od uhlu rezu, obyčajne sa teda jedná o dokonalé šesťuholníky.
- Veľkosť kryštálov sa pohybuje od 25 do 65 μm.
- Tvrdosť alitu je na stupni 5 Mohsovej stupnice tvrdosti.
- Hodnota dvojlomu je 0,005 v rozmedzí od 0,002 do 0,010 ako funkcia iónovej substitúcie.
- Kryštály alitu sú bezfarebné, mierne sa zafarbujú v prechádzajúcom svetle [14].

3 Kryštalické látky

Jednou skupinou pevných látok sú látky kryštalické, charakteristické pravidelným usporiadaním častíc (atómov, molekúl), z ktorých sú zložené. Pevné kryštalické látky sú látky, ktorých súbory atómov sú teda pravidelne usporiadané na vzdialenosť omnoho väčšiu ako je okolie jedného atómu prípadne molekuly. V dôsledku tohto usporiadania v priestore dochádza k tvorbe kryštálov, ktorá je podmienená priestorovo smerovanými príťažlivými silami medzi jednotlivými časticami. Kryštalické látky sa môžu vyskytovať vo forme monokryštálov, väčšina kryštalických látok sa však vyskytuje v podobe polykryštálov.

Jednotlivé častice sa v priestore nachádzajú v polohách, ktoré nazývame uzlové body kryštalickej mriežky. V priestore je usporiadanie týchto uzlových bodov periodické a vzdialenosť medzi nimi je daná minimom potenciálnej energie častíc.

Základné jednotky kryštálu je možné vzhľadom k ich usporiadaniu popísať sieťou priamok, ktoré rozdeľujú priestor na rovnobežnosteny o rovnakých rozmeroch. Tie k sebe priliehajú tak, že dokonale zaplňajú celý priestor.

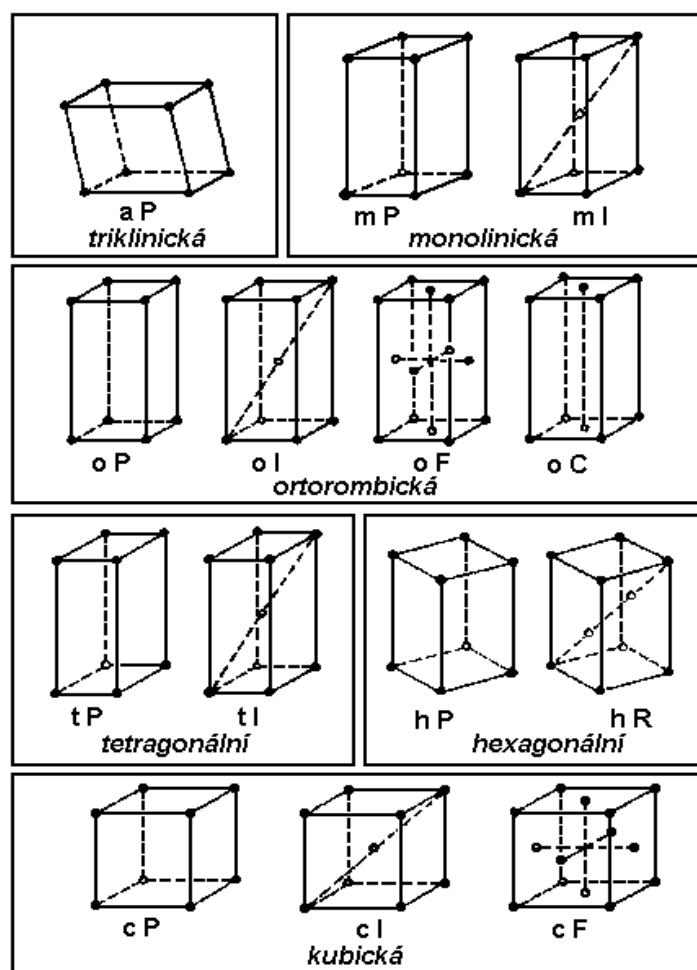
Najmenšou jednotkou kryštálovej mriežky je elementárna bunka, ktorej opakovaním v priestore možno vytvoriť kryštalickú mriežku. Každý kryštál obsahuje súbor rovnobežných, v rôznych smeroch preložených mriežkových kryštalických rovín. Roviny rovnobežné a rovnako od seba vzdialené sú rovnocennými rovinami a sú identifikované **Millerovými indexmi**. Jedná sa o celistvé čísla bez spoločného deliteľa označované ako „**h, k, l**“. Millerove indexy jednoznačne popisujú orientáciu kryštalografickej roviny voči kryštalografickým osám x, y, z. Indexy h, k, l sú nesúdeliteľné čísla, ktorých prevrátené hodnoty odpovedajú pomerným úsekom, ktoré vytína príslušná rovina na kryštalografických osách.

Medzirovinná vzdialenosť týchto rovín sa označuje malým písmenom „**d**“ a podľa potreby môže byť doplnená Millerovými indexmi „**d_{h,k,l}**“. V ortogonálnych systémoch platí pre medzirovinnú vzdialenosť nasledujúci vzťah [20,21,22] :

$$\frac{1}{d_{h,k,l}} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (2)$$

3.1 Kryštalografické sústavy

V kryštálovej mriežke sa v trojrozmernom priestore kombinujú prvky bodovej symetrie a translácie. Nie je možné ich kombinovať ľubovoľne, pretože sú navzájom závislé a počet kombinácií je obmedzený. Z celkového počtu 230 kombinácií prvkov symetrie možno vybrať skupiny, ktoré sú typické iba pre tieto sústavy. Získavame tak 7 kryštalografických sústav. Elementárna bunka je popísaná veľkosťou hrán a uhlami, ktoré medzi sebou zvierajú.



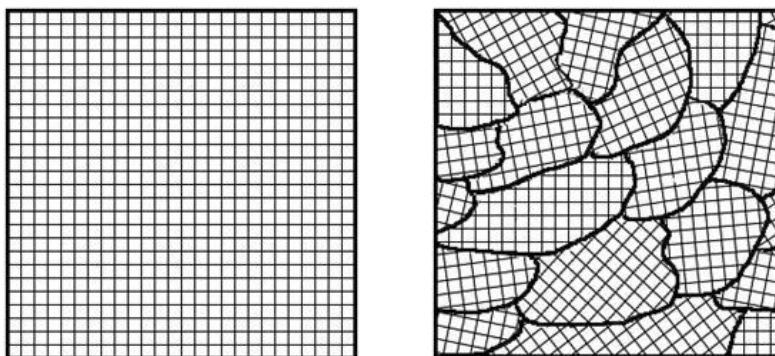
Obr. 5 : Kryštalografické sústavy [23]

Tab. 1 : Parametre jednotkovej bunky v rôznych kryštalografických sústavách [23]

Kryštalová sústava	Jednotlivé bunky
triklinická	$a \neq b \neq c \quad \alpha \neq \beta \neq \gamma$
monoklinická	$a \neq b \neq c \quad \alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$
ortorombická	$a \neq b \neq c \quad \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
tetragonálna	$a = b \neq c \quad \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
kubická	$a = b = c \quad \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
hexagonálna	$a = b \neq c \quad \alpha = \beta = 90^\circ \quad \gamma = 120^\circ$
trigonálna	$a = b = c \quad \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$

3.2 Kryštalit

Kryštalit predstavuje určitý počet buniek kryštálovej štruktúry s navzájom systematicky spojenými väzbami a tvoriacimi koherentne difraktujúcu doménu. Jedná sa o časť hmoty so súvislou pravidelnou štruktúrou. V ideálnom prípade je kryštál tvorený jedným kryštalitom, vtedy hovoríme o monokryštále, alebo môže byť tvorený viacerými kryštalitmi, ktorých usporiadanie v kryštále môže byť vrstevnaté, mozaikovité alebo takmer náhodné a vtedy hovoríme o polykryštále. V podobe polykryštálov sa vyskytuje väčšina pevných látok [24, 53]. Rozdiel týchto štruktúr je schematicky znázornený na nasledujúcom obrázku :



Obr. 6 : Monokryštál vs. Polykryštál [25]

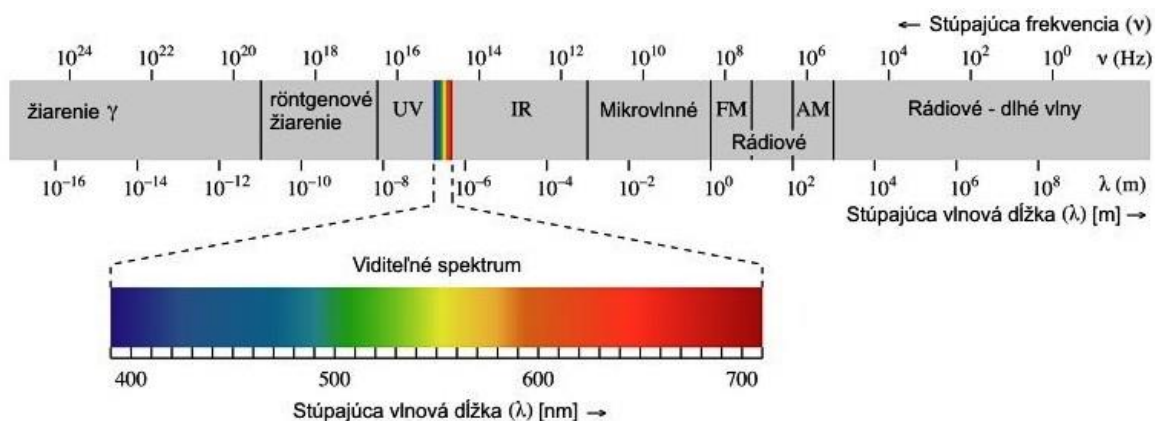
4 Rentgenová difrakčná analýza (XRD)

Určenie kryštálovej štruktúry látky znamená komplexný popis parametrov jej vnútorného usporiadania, čo zahŕňa predovšetkým rozmery elementárnych buniek, pozíciu všetkých atómov v bunkách, informácie o priestorovom usporiadaní molekúl a polymorfných modifikáciách, a zároveň nám vyriešená kryštálová štruktúra potvrdí prípadne doplní informácie o chemickom a mineralogickom zložení skúmanej látky.

Existuje niekoľko metód, ktoré nám môžu poskytnúť všetky tieto informácie. V súčasnej dobe je základnou a najrozšírenejšou z nich rentgenová difrakčná analýza. Táto metóda vychádza z princípu kryštalografického usporiadanie látok a interakcie rentgenového žiarenia s časticami, ktoré tvoria kryštalickú mriežku látky. Rentgenové žiarenie sa využíva z dôvodu, že vlnová dĺžka rentgenových lúčov je rádovo zhodná s medziatómovými vzdialenosťami v kryštáloch. Keď poznáme hodnoty medzirovinných vzdialeností rôznych minerálov a následne rentgenovou difrakčnou metódou zistíme medzirovinné vzdialenosti skúmanej látky, môžeme zistiť aký minerál skúmanú látku tvorí alebo ktoré minerály sú v látke obsiahnuté [22,26].

4.1 Rentgenové žiarenie

Rentgenové žiarenie (rtg.) predstavuje časť elektromagnetického spektra. Ide o elektromagnetické žiarenie veľmi krátkej vlnovej dĺžky (rádovo 10^{-10} m) a o veľmi vysokej frekvencii (vysokej energii).



Obr. 7 : Elektromagnetické žiarenie [27]

Vzniká pri prudkom zabrzdení rýchleho toku elektrónov na hmotnej prekážke. Najbežnejším zdrojom rtg. žiarenia sú rentgenové lampy. Každá rentgenová lampa obsahuje dve elektródy – katódu a anódu. Katódu tvorí wolframová špirála, z ktorej sú emitované elektróny, ktoré sú urýchľované vysokým napätím (50 – 60 kV) a dopadajú na anódu, ktorú predstavuje kovová doštička vyrobená najčastejšie z medi, molybdénu, kobaltu alebo z chrómu. Pritom sa produkujú dva typy žiarenia:

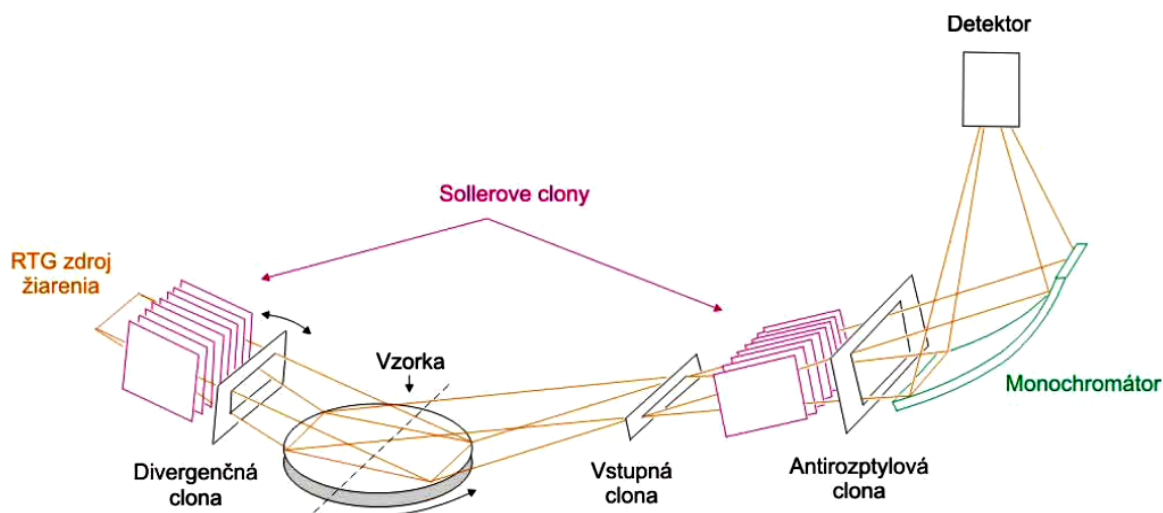
- spojité žiarenie, ktoré vzniká zabrzdением dopadajúcich elektrónov v elektrickom poli jadier alebo ionizáciou atómov,
- charakteristické žiarenie vznikajúce vyrazením elektrónu z niektorej z vnútorných energetických hladín atómu a jeho následným prechodom z vyššej hladiny na uvoľnenú hladinu [26].

4.2 Princíp rentgenového difraktografu

Zariadenie pre rentgenovú difrakciu sa nazýva rentgenový difraktograf, ktorý pozostáva z troch základných častí :

- stabilizovaného zdroja žiarenia,
- goniometra pre posun vzorky a detektora,
- detekčného a registračného zariadenia.

Zdrojom žiarenia je rentgenová trubica tzv. rentgenka, z ktorej vychádza primárny lúč rentgenového žiarenia, ktorý môže ale nemusí byť upravený na monochromáte. Primárne rentgenové žiarenie dopadá na práškovú vzorku umiestnenú v strede goniometra, ktorá sa otáča konštantnou uhlovou rýchlosťou. Rentgenový lúč dopadá pod určitým uhlom θ a má definovanú vlnovú dĺžku λ , takže ak nájdeme v štruktúre vzorky štruktúrnu rovinu s takou medzirovinnou vzdialenosťou d , ktorá spĺňa Braggovu podmienku, dôjde k interferencii difraktovaného žiarenia, ktoré je zaznamenané detektorom. Detektor sa pohybuje okolo analyzovanej vzorky dvojnásobnou uhlovou rýchlosťou a registruje uhol θ difraktovaného žiarenia. Poloha detektora a detekovaná intenzita žiarenia sa zaznamenáva a grafickým vynesением tejto závislosti je difrakčný záznam (difraktograf). Na osi x je vynesená poloha detektora v stupňoch 2θ a na osi y intenzita difraktovaného zväzku, ako ju zaznamenal detektor [28,29,53].



Obr. 8 : Schéma rentgenového difraktografu [30]

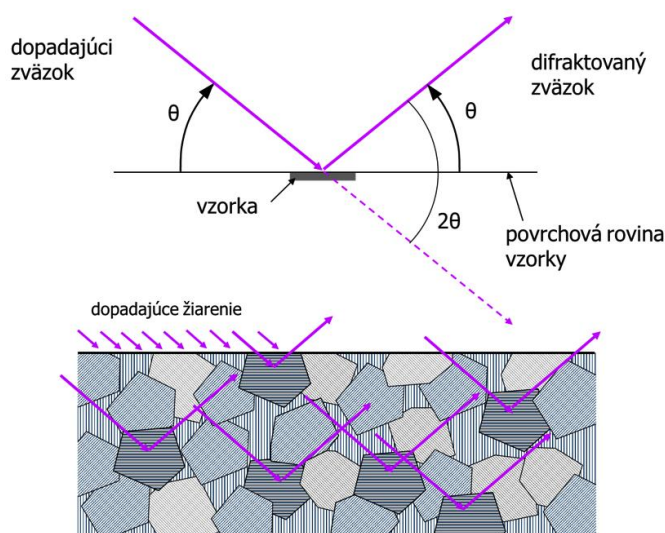
4.3 Difrakcia rentgenového žiarenia na kryštalických látkach

Pri prechode rentgenového žiarenia štruktúrou kryštálu nastáva jav, ktorý nazývame **difrakcia**. Keďže intenzita difraktovaného žiarenia je nepriamo úmerná hmotnosti častíc, tak k difrakcii dochádza vo väčšej miere na elektrónoch. Pri dopade rentgenového žiarenia na kryštalickú látku nastáva rozptyl žiarenia na jednotlivých atómoch kryštalickej látky. Pri tomto rozptyle dopadne vlna primárneho rentgenového žiarenia na atómy v kryštáli a rozkmitá všetky elektróny s rovnakou frekvenciou, akú sama má, pričom jadrá atómov zostávajú vzhľadom k svojej vyššej hmotnosti v pokoji. Rozkmitané elektróny sa stávajú zdrojom nového (sekundárneho) žiarenia, ktorého vlnová dĺžka je rovnaká ako vlnová dĺžka primárneho žiarenia.

Vlny vysielané jednotlivými elektrónmi sa navzájom skladajú (interferujú), pričom sú tieto vlny voči sebe fázovo posunuté. Výsledkom celého procesu, ktorý sa nazýva difrakcia, je súbor difraktovaných vln, ktoré sa šíria od kryštálu iba v určitých smeroch. Priestorové rozloženie difraktovaných vln vytvára difrakčný obraz kryštálu. Každá difraktovaná vlna je charakterizovaná tromi parametrami. Prvým parametrom je difrakčný uhol θ , ktorý vystihuje smer difraktovanej vlny v priestore. Ďalšími parametrami sú amplitúda vlny a jej fázový uhol ϕ , pričom obidva určujú intenzitu vlnenia. Na trojrozmernej periodickej štruktúre môže dôjsť k difrakcii rentgenového žiarenia pri splnení istej geometrickej podmienky medzi zväzkom dopadajúceho žiarenia a orientáciou štruktúry kryštálu. Tieto podmienky je možné vyjadriť dvomi spôsobmi :

- Braggovou rovnicou,
- sústavou troch Laueho rovníc.

Obidva spôsoby sú popisom rovnakého javu a matematicky sú si navzájom ekvivalentné[31]



Obr. 9 : Princíp difrakcie RTG žiarenia [34]

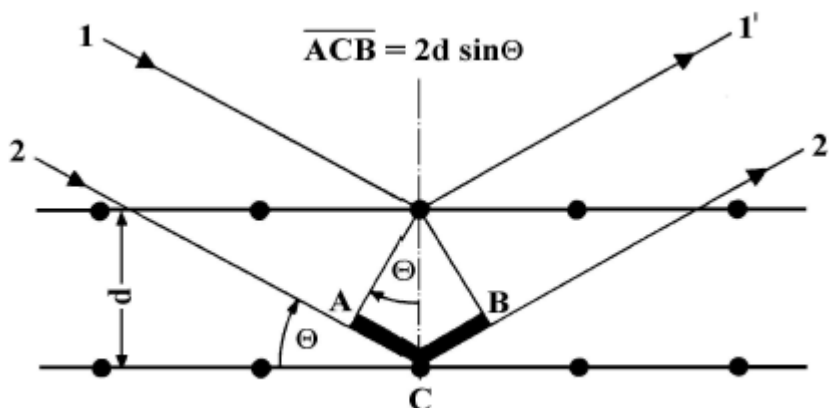
4.3.1 Braggova rovnica

Braggova rovnica popisuje difrakciu ako odraz rtg. žiarenia na štruktúrnych rovinách kryštálu. Ide o zväzok rovnobežných lúčov rtg. žiarenia o vlnovej dĺžke λ , ktorý dopadá pod uhlom θ na osnovu mriežkových rovín vzdialených od seba o hodnotu d . Žiarenie sa odráža od osnovy rovín pod rovnakým uhlom θ a k zosilneniu difraktovaného žiarenia dochádza vtedy, keď lúč difraktujúci na jednej rovine sa oneskorí voči lúču difraktujúcemu na vedľajšej rovine o celý násobok jeho vlnovej dĺžky λ .

To je splnené ak platí Braggova rovnica :

$$2d \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda \quad (3) \quad [35]$$

kde n predstavuje celé číslo a reprezentuje násobok vlnovej dĺžky.



Obr. 10 : Braggova rovnica [36]

Braggova rovnica sa tiež nazýva aj Braggova difrakčná podmienka, ktorej splnenie znamená, že difraktovaný lúč vznikne v smere lúča reflektovaného, ak dopadne primárny zväzok na súbor rovnobežných mriežkových rovín (hkl) o medzirovinnej vzdialenosti d_{hkl} práve pod uhlom θ [26,33].

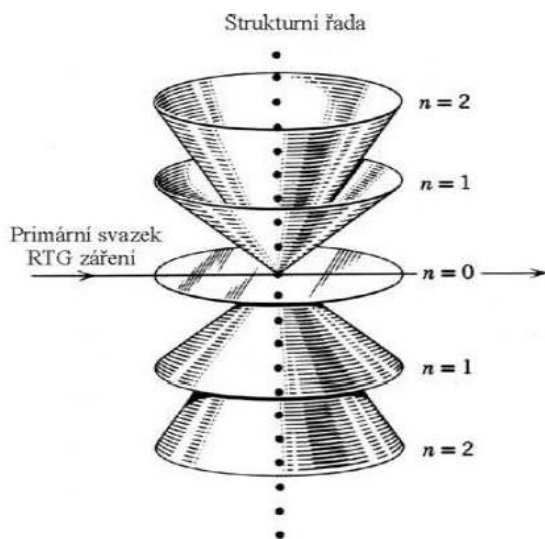
4.3.2 Laueho rovnice

Ďalším spôsobom popisu difrakcie rtg. žiarenia na kryštáloch sú Laueho rovnice. Difrakciu popisuje ako ohyb žiarenia na trojrozmernej (priestorovej) mriežke kde lúč rtg. žiarenia s vlnovou dĺžkou λ dopadá na radu rovnako vzdialených atómov pod uhlom α_0 . Každý atóm sa stáva zdrojom sekundárneho žiarenia. Jednotlivé parciálne žiarenia spolu interferujú, tak, že v niektorých smeroch dochádza k zosilneniu žiarenia. Tieto smery sú rozložené na povrchu súosých kužeľov, ktorých osou je rad atómov, na ktorých dochádza k difrakcii rtg žiarenia a ktoré majú vrcholový uhol α .

Kužele sú popísané rovnicou :

$$a \cdot (\cos \alpha - \cos \alpha_0) = h \cdot \lambda \quad (4)$$

kde a je veľkosť vektora charakterizujúceho smer radu atómov a vzdialenosť medzi nimi, h je celé číslo a je to Millerov index.



Obr. 11 : Difrakcia RTG žiarenia na štruktúrnej rade atómov

Kryštalová štruktúra je však trojrozmerná, preto podmienky sú tri, aby každá popisovala periodicitu kryštálu v jednom rozmere. K difrakcii dochádza vtedy, ak sú splnené všetky tri podmienky naraz. Difraktovaný zväzok sa šíri smerom, v ktorom sa súčasne pretínajú všetky tri kužele. Laueho rovnice majú tvar :

$$\begin{aligned} a. (\cos\alpha - \cos\alpha_0) &= h \cdot \lambda \\ b. (\cos\beta - \cos\beta_0) &= k \cdot \lambda \\ c. (\cos\gamma - \cos\gamma_0) &= l \cdot \lambda \end{aligned} \quad (5)$$

kde h, k, l sú celé čísla a sú Millerovými indexami osnôv mriežkových rovín h, k, l násobených radom difrakcie n [37].

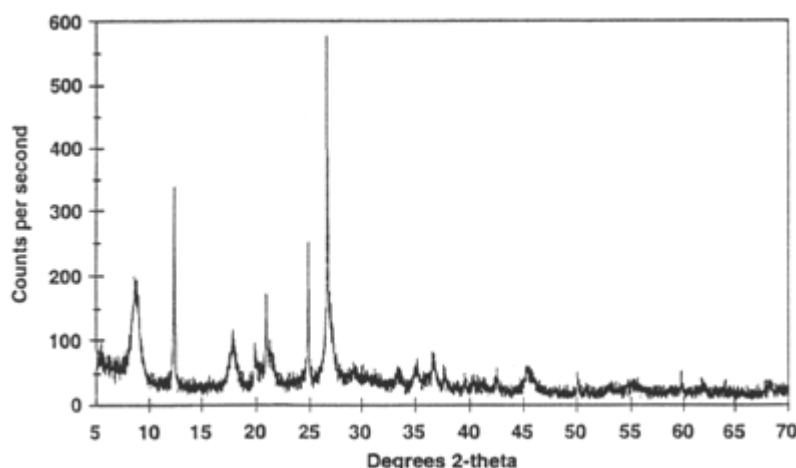
4.4 Vyhodnotenie RTG difrakčného záznamu a identifikácia minerálov

Vyhodnotenie difrakčného záznamu môže byť na úrovni kvalitatívnej a kvantitatívnej.

Kvantitatívna analýza vyžaduje veľkú dávku znalostí a skúseností. Pri dodržaní pravidiel prípravy vzorky, adekvátnom nastavení meracieho zariadenia a pri úspešnom vyhodnotení rtg. záznamu je dnes možné získať veľmi presné kvantitatívne výsledky.

Kvalitatívna analýza predstavuje snahu, čo najpresnejšie priradiť jednotlivým difrakčným líniam, ktoré sa vyskytujú na difrakčnom zázname prislúchajúce minerály.

Prístup k vyhodnocovaniu závisí hlavne od typu preparátu (orientovaný, neorientovaný preparát). V súčasnosti vyhodnocovanie rtg. difrakčných záznamov uľahčuje výpočtová technika s programami, ktoré obsahujú kompletne databázy difrakčných práškových údajov pre minerály, anorganické či organické zlúčeniny. Identifikácia minerálu sa robí na základe skupiny difrakčných línií (píkov), ktoré sú pre daný materiál charakteristické. Dominantný minerál v študovanej vzorke môže mať viac difrakčných línií v difrakčnom zázname a vtedy by mala byť jeho identifikácia bezproblémová. Pri vyhodnocovaní difrakčného záznamu je dobré poznať aspoň základné údaje o vzorke, ktorá sa analyzuje a vedieť princíp vyhodnocovania práškových difrakčných záznamov. Dôležité je pozícia difrakčných línií, presnejšie ich vrcholov – maxím, intenzita a tvar píkov. Ich polohu určíme tak, že k jednotlivým píkom priradíme hodnoty stupňov 2θ zodpovedajúce ich pozícii na zázname, na osi x. Z nich sa ľahko určí pomocou Braggovej rovnice hodnota medzirovinnej vzdialenosti d . Na osi y je intenzita, ktorá udáva množstvo rentgenového žiarenia vygenerovaného za sekundu. Intenzita vyjadruje do značnej miery množstvo častíc daného materiálu vo vzorke, preto je intenzita základnou veličinou kvantitatívnej analýzy. Zároveň je intenzita ovplyvňovaná aj chemickým zložením, pozíciou atómov v základnej bunke, ale aj zostavením štrbín difraktometra. Šírka difrakčných línií sa rovná obrátenej hodnote množstva koherentne difraktujúcich domén jednotlivých minerálov. To znamená, že dobre kryštalizujúce minerály s veľkým množstvom koherentne difraktujúcich domén budú mať difrakčné línie veľmi úzke a ostré. Na druhej strane minerály so zle usporiadanou štruktúrou, obsahujú vo svojej štruktúre defekty, majú menšie množstvo koherentne difraktujúcich domén a preto difrakčné línie budú širšie [38,39].



Obr. 12 : Difrakčný záznam [40]

5 Difrakčné metódy

Pre účely štruktúrnej analýzy kryštálov sa používajú metódy, ktoré označujeme ako difrakčné, pretože sú založené na difrakcii rentgenového žiarenia na kryštálovej štruktúre. Týmito metódami možno v difrakčnom obraze skúmanej látky merať iba polohy a intenzity jednotlivých difrakcií, ktoré sú úmerné druhým mocninám štruktúrnych amplitúd difraktovaných vln. Tretí parameter – fázový uhol každej difraktovanej vlny je možné získať až matematickým spracovaním difrakčných dát v priebehu riešenia štruktúry [31,32,41].

5.1 Prášková difrakčná metóda

Monokryštálom rozumíme homogénnu časť kryštálu o veľkosti aspoň niekoľko desiatín mm so zanedbateľným množstvom porúch, ktorý sme schopní umiestniť orientovane na goniometrickú hlavičku monokryštálového difraktometru. Častým problémom je však absencia monokryštálov dostatočnej kvality a veľkosti, najmä v prípadoch kedy je znalosť kryštálovej štruktúry nevyhnutná. V takýchto prípadoch má veľký význam riešenie štruktúry kryštalických látok z práškových difrakčných dát, čo znamená, že východzím materiálom je prášková vzorka. Vzorka vo forme prášku je zložená z obrovského množstva náhodne orientovaných kryštalitov. Tieto kryštality zaujímajú rôzne polohy vzhľadom k dopadajúcemu žiareniu a v každom okamžiku sú niektoré z nich orientované tak, že je pre niektorú osnovu mriežkových rovín splnená Braggova podmienka a dôjde tak k zosilneniu difraktovaného žiarenia a k jeho detekcii [42,43].

Podmienkou pre difrakciu rentgenového žiarenia o vlnovej dĺžke λ na osnove rovín s difrakčnými indexami hkl a medzirovinnou vzdialenosťou d_{hkl} je teda aby žiarenie dopadalo na tieto roviny pod uhlom θ_{hkl} , ktorý spĺňa Braggovu rovnicu. V prípade monokryštálu je možné túto podmienku splniť vhodnou orientáciou kryštálu vzhľadom k dopadajúcemu zväzku žiarenia. V prípade polykryštického alebo práškového materiálu s náhodnou orientáciou kryštalitov je pravdepodobné, že niektoré z nich budú orientované tak, že niektoré roviny hkl budú práve v difrakčnej polohe. Táto pravdepodobnosť je tým väčšia, čím väčší počet kryštalitov je v ožiarenom objeme [32].

5.1.1 Príprava vzorky pre práškovú difrakčnú metódu

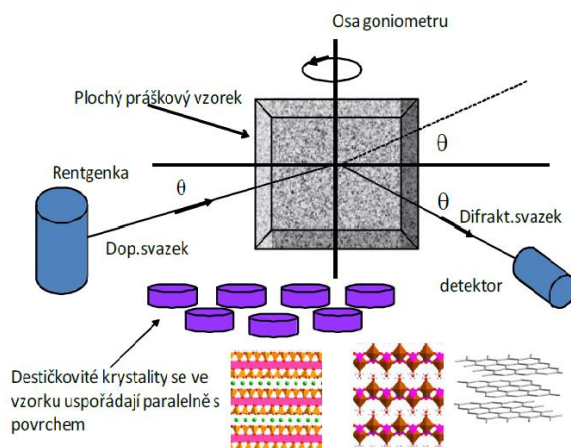
Príprava vzorky z prášku vyžaduje iný postup ako je štandardná príprava vzorky na rentgenovú kvalitatívnu a kvantitatívnu fázovú analýzu. Snahou je upraviť vzorku tak, aby sa čo najviac eliminovali komplikácie súvisiace s práškovou difrakčnou analýzou.

Vzorku je nevyhnutné pomlieť tak, aby sa čo najviac priblížilo k predpokladu nekonečne veľkého počtu náhodne orientovaných kryštálikov vo vzorke.

5.1.2 Špecifické problémy práškovej difrakcie

Problém určenia kryštálovej štruktúry z práškového materiálu je omnoho zložitejší ako riešenie štruktúry z monokryštálu a je nutné sa vysporiadať s nasledujúcimi problémami :

- Pri práškovej difrakcii dochádza k problému akým je **prekrytie difrakcií** s podobnou medzirovinnou vzdialenosťou d , pretože difraktujú v rovnakej pozícii. Problém s prekrytím je navyše komplikovaný šírkou difrakcií. So zmenšujúcou sa veľkosťou kryštálikov (poruchy kryštalickej mriežky) dochádza k rozšíreniu difrakčných línií, a tým ku komplikáciám pri získaní presných informácií o ich intenzitách.
- Ďalším problémom, ktorý sa u monokryštáloch nevyskytuje je **prednostná orientácia** (textúra) skúmaného práškového materiálu. Pri práškovej difrakcii sa predpokladá, že sú kryštality náhodne orientované. To však neplatí v prípade doštičkovitých alebo ihličkovitých kryštálikov, ktoré sa orientujú podľa svojej prednostnej orientácie, čím dochádza k zosilneniu difrakcií od rovín, ktoré ležia v smere predĺženia kryštálikov. Efekt prednostnej orientácie je nutné eliminovať použitou experimentálnou technikou alebo pomerne zložito korigovať pri vyhodnotení dát [23].



Obr. 13 : Vznik prednostnej orientácie v plochej lisovanej práškovej vzorke u doštičkovitých kryštálikov vrstevnatých štruktúr [23]

- Práškové vzorky majú nižšiu schopnosť difraktovať ako monokryštály. Počet pozorovaných difrakcií sa tým znižuje rádovo oproti monokryštálom . Nízky počet difrakcií neumožňuje použitie štandardných metód vyriešenia štruktúry.

- Posledným problémom je fázová čistota vzorky. Prášková vzorka môže obsahovať dve alebo viac polymorfných modifikácií o inom chemickom zložení [44].

5.1.3 Vyhodnotenie výsledkov práškovej difrakčnej metódy

Práškový difraktogram obsahuje radu cenných údajov o mikroštruktúre skúmaného materiálu. Keďže je difrakcia metóda nepriama, nie je vždy jednoduché všetky informácie dešifrovať. Prvým nevyhnutným krokom je čo možno najpresnejšie určiť parametre nameraných difrakčných profilov jednotlivých difrakcií a ďalej korekcia inštrumentálnych vplyvov.

Tab. 2 : Mikroštruktúrne charakteristiky materiálu

TYP PARAMETRA	MIKROŠTRUKTÚRNA CHARAKTERISTIKA MATERIÁLU
Polohy difrakčných pík 2θ	mriežkové parametre - geometria kryštálovej mriežky, poruchy kryštalickej mriežky, zvyškové napätie
	kvalitatívna fázová analýza
Integrálne intenzity	štruktúra kryštálovej mriežky
	prednostná orientácia kryštálov
	kvantitatívna fázová analýza
	Debyeove-Wallerove faktory
Šírky (FWHM - pološírka)	veľkosť koherentne difraktujúcich oblastí - kryštálov
	vnútorné nehomogénne mikroskopické napätie, poruchy kryštalickej mriežky
Tvarové parametre (Fourierove koeficienty)	rozdelenie porúch, veľkosť častíc, indikácia typu poruchy

V súčasnosti existujú 3 skupiny metód spracovania difrakčných záznamov :

- priama analýza profilov izolovaných difrakčných línií
- aproximácia skupín difrakčných profilov pomocou vhodných analytických funkcií
- aproximácia celého záznamu naraz súčtom funkcií obsahujúcich vplyv tvarových a inštrumentálnych faktorov či dokonca závislých na atómovej štruktúre látky – **Rietveldova metóda.**

V mnohých prípadoch sú jednotlivé difrakčné línie viac či menej prekryté a z tohto dôvodu nie je možné použiť prvú z uvedených metód.

Táto situácia nastáva často napríklad u nanokryštalických látok alebo u silne defektných materiálov, viacfázových materiálov či u tenkých vrstiev.

Mriežkové parametre sa určujú z polôh difrakčných línií. Pre ich čo najpresnejšie určenie je vhodné použiť druhú z uvedených metód. V dnešnej dobe existuje celá rada vhodných programov [32].

V roku 1967 publikoval H.M. Rietveld matematický postup ako z práškových difrakčných dát extrahovať informácie o štruktúre látky, čím významne ovplyvnil rentgenovú difrakčnú analýzu. V súčasnej dobe je jeho metóda jedna z najpoužívanějších metód štúdia reálnej kryštálovej štruktúry [45].

5.1.3.1 Rietveldova metóda

Rietveldova metóda je štandardným postupom pri vyhodnocovaní výsledkov práškovej difrakcie. Pomocou metódy najmenších štvorcov sú upresňované parametre vstupných štruktúrnych dát tak, aby priebeh ideálneho záznamu odpovedal reálnemu difrakčnému záznamu. Táto metóda vďaka separácii prekrývajúcich sa píkov umožňuje analýzu viacfázovej vzorky, kvantitatívne zastúpenie jednotlivých štruktúr a upresnenie ich mriežkových parametrov [46].

Princíp metódy jednoducho spočíva v meraní kvantity jednotlivých fáz vo vzorke, avšak je nutné vopred poznať štruktúru prítomných fáz. Program pre Rietveldovu metódu presne porovnáva ideálnu štruktúru s meranou vzorkou.

Rietveldova metóda je z matematického hľadiska metóda najmenších štvorcov, kde sa meraný difraktogram čo najlepšie nafituje vypočítaným difraktogramom. Difrakčný záznam je rozdelený na niekoľko krokov, pričom každý krok musí byť oveľa menší ako šírka píku. Rietveld bol prvý, kto pracoval s analytickými procedúrami na počítačovom základe, pričom vyhodnocoval difrakčný záznam.

Podmienkou použitia Rietveldovej analýzy je, aby difrakčný záznam bol v digitalizovanej forme. Typická veľkosť kroku je od $0,01^\circ$ do $0,05^\circ$ 2θ pre vlnovú dĺžku rentgenového žiarenia a počet krokov v difrakčnom zázname sa pohybuje v tisícoch. Algoritmus pomocou metódy najmenších štvorcov je v tomto prípade najlepším postupom, pretože berie do úvahy všetky tieto kroky súčasne [47,13].

Rietveldova metóda neumožňuje vyriešiť štruktúru látky bez potrebných informácií o kryštalickej štruktúre skúmanej látky. Je nutné zadať tzv. štruktúrny model, ktorý obsahuje informácie nielen o mriežkových parametroch, polohe atómov v mriežke ale aj o vlnovej dĺžke a type použitého žiarenia.

Rietveldova metóda slúži k „upresneniu“ štruktúrneho modelu, nie k určeniu štruktúry danej látky [48,53].

6 Výpočet veľkosti kryštálov

Každý pík na difrakčnom zázname predstavuje systém rovín, na ktorých dochádza k difrakcii rentgenového žiarenia. Veľkosť kryštálov ovplyvňuje rozšírenie píkov difrakčného záznamu. Meraním šírky píku je možné vypočítať veľkosť kryštálov spoľahlivo približne do 100 nm. Stanovenie veľkosti kryštálov umožňuje metóda, ktorá vychádza zo Sherrerovej rovnice publikovanej v roku 1918, majúca nasledujúci tvar :

$$B(2\theta) = \frac{K \cdot \lambda}{L \cdot \cos\theta} \quad (6) \quad [49,50]$$

kde L je veľkosť kryštálov, B je šírka píku v polovici jeho výšky v radiánoch, λ je vlnová dĺžka použitého žiarenia, K je Sherrerova konštanta [49,50,53] .

Sherrerova konštanta závisí od viacerých parametrov, z ktorých najdôležitejší je tvar kryštálov. Pre dokonale guľaté kryštality je jej hodnota 0,89. Hodnota K sa pohybuje v rozmedzí 0,62 až 2,08, najčastejšie je blízka hodnote 1. Zo Sherrerovej rovnice vyplýva, že veľkosť kryštálov je nepriamo úmerná rozšíreniu píku. Najbežnejším spôsobom určenia rozšírenia píku je stanovenie šírky v polovici jeho výšky. Pre túto hodnotu sa používa názov FWHM (full width of half maximum) alebo označenie „**pološírka**“.

Difrakčný záznam ovplyvňujú nedokonalosti kryštálu ako je malá veľkosť kryštálov, strain, poruchy v kryštalickej mriežke ale aj nedokonalosť meracieho zariadenia.

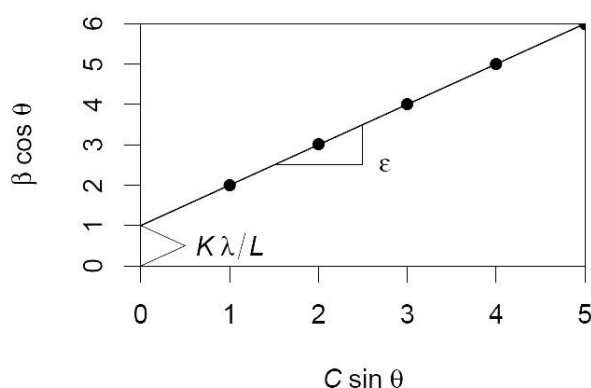
- Veľkosť kryštálov - čím menšie kryštality sú, tým sú píky širšie.
- Nedokonalosť meracieho zariadenia - tzv. prístrojové rozšírenie je nezávislé na vzorke, a preto je pre jeho stanovenie nutné zmerať štandard s tak veľkými rozmermi kryštálov, aby bol ich vplyv na profil píku zanedbateľný.
- **Strain** môže byť uniformný a neuniformný. Uniformný strain môže ovplyvniť pozíciu píku tak, že dôjde k posunu píku o hodnotu 2θ . Na profil píku má vplyv neuniformný strain. Za extrémny prípad rozšírenia difrakčnej línie vplyvom neuniformného napätia možno považovať tzv. amorfný hrb, ktorý je odrazom prítomnosti amorfnej (sklovitej) fázy vo vzorke. [51,53]

Williamson-Hallov graf vychádza zo zásady, že sa rovnice pre výpočet rozšírenia vplyvom veľkosti kryštalu β_L a rozšírenie spôsobené strain β_ϵ s ohľadom na Braggov uhol θ líšia :

$$\beta = \beta_\epsilon + \beta_L = C\epsilon \tan \theta + \frac{K\lambda}{L \cos \theta} \quad (7) \quad [51]$$

kde C je konštanta, pre ktorej vyjadrenie sa pracuje s hodnotou 4 alebo 5 v závislosti na charaktere microstrain, ϵ vyjadruje hodnotu microstrain. Po upravení rovnice dostaneme :

$$\beta \cos \theta = C\epsilon \sin \theta + \frac{K\lambda}{L} \quad (8) \quad [51]$$



Obr. 14 : Williamson–Hallov graf [51]

Williamson-Hallov graf udáva závislosť $\beta \cos \theta$ na $C\epsilon \sin \theta$. Jednotlivé body grafu predstavujú samostatné reflexie. Rovnica preloženej priamky je v lineárnom tvare :

$$y = ax + b. \quad (9)$$

Ak je za y dosadené $\beta \cos \theta$ a za x $C \sin \theta$ potom a vyjadruje hodnotu strain ϵ a b vyjadruje $\frac{K\lambda}{L}$. Ak bodmi grafu preložíme regresívnu priamku, tak je jej sklon určený hodnotou ϵ a predstavuje microstrain vzorky. Posun na osi y (b) nepriamo úmerne odpovedá veľkosti kryštalu [51].

S výnimkou kubickej sústavy nie sú kryštality prakticky nikdy izotropné. Preto sa stanovenie veľkosti kryštalu určuje pre každý kryštalografický smer zvlášť. Prvým krokom k výpočtu veľkosti kryštalu je identifikácia píkov fáze. Ďalším krokom je tzv. nafiťovanie teoretickou krivkou. Fitovanie možno uskutočniť dvomi spôsobmi a to :

- Rietveldovou metódou – upresnením štruktúrneho vzoru danej fáze
- Preložením jednotlivých píkov matematickou funkciou nezávisle na tom, o akú fázu sa jedná.

Výsledkom stanovenia veľkosti kryštálov Rietveldovou metódou je jedna hodnota. Ide o priemernú veľkosť kryštálov , do ktorej sú zahrnuté rozmery vo všetkých kryštalografických smeroch [52,53].

6.1 Kryštalinita

S rastúcou kryštalinitou (veľkosťou kryštálov) klesá merný povrch. Kryštalinita má teda vplyv na technologické vlastnosti materiálu. Rozdiely v kryštalinite inak identických vzoriek sa prejavujú v ich reaktivnosti [53].

PRAKTICKÁ ČASŤ

1 Cieľ práce

Práca sa zaoberá metodikou prípravy hlavného slinkového minerálu alit. Cieľom diplomovej práce je navrhnúť, optimalizovať a laboratórne pripraviť rôzne polymorfy tohto minerálu a analyzovať ich vlastnosti dostupnými analytickými metódami. Overí sa ich čistota, kryštalografická štruktúra, morfológia a chemické zloženie. Popíšu sa vlastnosti ako tvrdosť, štiepnosť a pomocou XRD analýzy sa vyhodnotia zmeny kryštalinity a sklon k prednostnej orientácii pri príprave vzoriek pre XRD analýzu.

2 Postup práce a metodika

Práca bola metodicky rozdelená do 3 etáp. Prvou etapou bola príprava monoklinických polymorfov alitu M1 a M3. Druhá etapa sa zaoberala sledovaním kryštalizačného procesu pri príprave triklinického alitu v závislosti od teploty výpalu a izotermickej výdrže, a to v rámci výpočtu veľkosti kryštalitov s využitím Scherrerovej metódy. Tretiu etapu predstavovala nová technológia použitá v procese homogenizácie surovinovej múčky na prípravu triklinického alitu a takisto jej dopad na kryštalizačný proces triklinického alitu.

2.1 Etapa č. 1

Etapa č. 1 je rozdelená do dvoch častí. Prvá časť sa zaoberala návrhom a prípravou dvoch monoklinických polymorfov alitu M1 a M3, zatiaľ čo druhá časť sa z časových dôvodov zaoberala optimalizáciou prípravy už iba druhého spomenutého polymorfu - M3.

2.1.1 Návrh a príprava polymorfov M1 a M3

Návrh surovinovej múčky na prípravu monoklinických polymorfov alitu M1 a M3 vychádzal z 2 metód, a to Courtial-Noirfontaine [54] a Staněk [55], príprava monoklinických alitov z týchto surovinových múčok vychádzala z metódy Wesselský-Jensen [56]. Na prípravu surovinovej múčky polymorfov alitu M1 a M3 boli použité suroviny v chemickej čistote p.a. – uhličitan vápenatý s čistotou zložky 99,7 %, oxid kremičitý s čistotou zložky 99,9 %, oxid hlinitý s čistotou zložky 98,5 %, oxid horečnatý ľahký s čistotou zložky 98 %, síran vápenatý zrážaný dihydrát s čistotou zložky 99,1 % a oxid železitý čistý.

Boli pripravené 4 zloženia surovínovej zmesi (dve zmesi na prípravu M1 a dve zmesi na prípravu M3) pričom na 100 g každého slinku monoklinických alitov bolo použité nasledovné množstvo surovín :

Tab. 3 : Zloženie surovínovej zmesi [%] pre prípravu monoklinických polymorfov

Zloženie surovínovej zmesi [%]						
označenie	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃
M1-CN	70,5	24,5	1,0	1,0	1,0	2,0
M3-CN	70,9	25,8	1,0	-	2,2	0,1
M1-S	72,0	24,0	-	-	-	4,0
M3-S	74,0	24,0	-	-	2,0	-

Tab. 4 : Zloženie surovínovej zmesi [g] na 100 g slinku monoklinických polymorfov

Zloženie surovínovej zmesi [g] na 100 g slinku						
označenie	CaCO ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaSO ₄ .2H ₂ O
M1-CN	125,8	24,5	1,0	1,0	1,0	4,3
M3-CN	126,5	25,8	1,0	-	2,2	0,2
M1-S	128,5	24,0	-	-	-	8,6
M3-S	132,1	24,0	-	-	2,0	-

Postup prípravy vychádzal z metódy Wesselský-Jensen, kde v procese homogenizácie surovínovej zmesi nastala zmena v porovnaní s touto metódou. Zmes surovín bola homogenizovaná mokrým mletím v prítomnosti vody v planetovom mlyne PULVERISETTE 6. Doba mletia predstavovala 15 minút pri rýchlosti mletia 500 otáčok za minútu, pričom po každých 5 minútach nastalo chladenie mlecej kapsule v studenej vode z dôvodu prehrievania kapsule pri vysokých otáčkach mletia. Kaša z mokrého mletia sa následne vysušila v laboratórnej sušiarni Binder C 170 pri 105 °C po dobu 24 hodín. Syntéza v pevnej fáze prebiehala v dvoch krokoch v súlade s metódou Wesselský – Jensen, Na výpal boli použité platinové kelímky s objemom 30 ml, ktoré sa naplnili zbalkami vytvorenými z vysušeného materiálu o veľkosti 10 mm bez hutnenia, čo predstavuje významnú odchýlku od publikovanej metódy. Takto naplnené kelímky sa vkladali do studenej komorovej superkanthalovej pece II. Počiatočná kalcinácia sa vykonávala z dôvodu odstránenia oxidu uhličitého, ktorý je viazaný v uhličitanе vápenatom. Páliaci režim v 1. kroku výpalu bol nasledovný :

8 °C / min → 1000 °C → izotermická výdrž 1 hod

8 °C / min → 1600 °C → izotermická výdrž 2 hod.

Po ukončení výpalu boli kelímky vybraté z pece a okamžite chladené prúdom studeného vzduchu na izbovú teplotu. Získaný materiál sa mlel vo vibračnom diskovom mlyne RS 200 po dobu 15 s pri 900 otáčkach za minútu. V druhom kroku výpalu sa kelímky plnili materiálom, ktorý sa tentokrát hutnil dusaním, pričom uprostred kelímku bol vytvorený po celej výške otvor o priemere približne 4 mm pre ľahší odvod plynu. Páliaci režim 2. kroku výpalu bol nasledovný :

8 °C / min → 1600 °C → izotermická výdrž 2 hod.

Po ukončení páliaceho režimu boli kelímky odobrané z pece a opätovne chladené prúdom studeného vzduchu. Nasledovalo mletie vo vibračnom diskovom mlyne RS 200 po dobu 30 s pri 900 otáčkach za minútu. Takto pripravený materiál sa ďalej v množstve 5 g mlel v McCrone mlyne v prítomnosti 10 ml izopropylalkoholu po dobu 2 minút, aby sa mohla uskutočniť XRD analýza, za účelom kontroly fázového zloženia.

2.1.2 Optimalizácia prípravy polymorfu M3

Pre optimalizáciu prípravy monoklinického alitu M3 bola na základe kontroly fázového zloženia pomocou XRD-analýzy vybraná receptúra s názvom M3-CN. Optimalizácia spočívala v predĺžení doby mletia surovinovej múčky v rámci homogenizácie z 15 minút na 30 minút v prostredí vody v planetovom mlyne PULVERISSETE 6 a v spôsobe prípravy vsádzky, ktorá sa pripravila nadusaním pripraveného materiálu a peletami, ktoré boli lisované z pripraveného materiálu tlakom 300 kN s výdržou 30 s na hrúbku 10 mm.

2.2 Etapa č. 2

Etapa č. 2 je pokračovaním bakalárskej práce, ktorá sa venovala príprave synteticky čistého polymorfu alitu – T1, ktorá vychádzala z metódy Wesselský-Jensen [56]. Optimalizovanie prípravy triklinického alitu v tejto diplomovej práci spočívalo :

- v zmene média použitého pri mokrom mletí v planetovom mlyne PULVERISSETTE 6, v rámci homogenizácie surovinovej múčky, pôvodne použitý izopropylalkohol bol nahradený vodou,
- v zmene doby mletia v planetovom mlyne, pôvodných 5 minút bolo nahradených 20 minútami
- v režime výpalu, pôvodná syntéza, ktorá prebiehala v 2 krokoch v súlade s metódou Wesselský – Jensen bola nahradená výpalom, ktorý prebiehal v 1 kroku

- v sledovaní vplyvu teploty výpalu a izotermickej výdrže na proces tvorby alitu, ktorý sa sledoval pomocou vyhodnotenia zmien vo veľkosti kryštálov s využitím Scherrerovej metódy.

Na prípravu čistého triklinického alitu boli použité 2 suroviny v chemickej čistote p.a., a to uhličitan vápenatý s čistotou 99,7 % a oxid kremičitý s čistotou zložky 99,9 %. Suroviny boli nadávkované v množstve, ktoré odpovedá molárnemu pomeru zložiek pre alit (73,6 % CaO a 26,3 % SiO₂).

Na 100g slinku triklinického alitu bolo použitých 131,5 g uhličitanu vápenatého a 26,3 g oxidu kremičitého.

Zmes surovín bola homogenizovaná a zjemnená mokrým mletím v prítomnosti vody v planetovom mlyne PULVERISETTE 6, pričom bola použitá mlecia kapsula s objemom 500 ml s veľkosťou mlecích gúľ 20 mm. Hmotnosť jednej dávky činila 157,8 g, ku ktorej bolo pridaných 200 ml vody. Doba mletia predstavovala 20 minút pri rýchlosti mletia 500 otáčok za minútu. Po každých 5 minútach mletia nastalo chladenie mlecej kapsule v studenej vode, z dôvodu prehrievania mlecej kapsule pri vysokých otáčkach mletia a prevencie vytvorenia plynu a odparenia média. Týmto postupom bolo celkom pripravených 800 g zmesi surovín. Suspenzia z mokrého mletia sa následne vysušila v laboratórnej sušiarňi Binder C 170 pri teplote 105 °C po dobu 24 hodín. 800 g zhomogenizovanej a vysušenej zmesi, ktorá boli podrobená zvolenými režimami výpalu. Z vysušenej zmesi vytvorené zbalky o priemere približne 10 mm, boli bez hutnenia vložené do platinových kelímkov o objeme 30 ml, v ktorých prebiehala syntéza v pevnej fáze. Takto naplnené platinové kelímky sa vkladali do studenej komorovej vysokoteplotnej superkanthalovej pece II. Syntéza v pevnej fáze sa uskutočnila pri 6 rôznych páliacich teplotách, a to : 1350, 1400, 1450, 1500, 1550 a 1600 °C so 6 rôznymi izotermickými výdržami : 0, 1, 2, 3, 4 a 5 hodín. Pre voľbu najvhodnejšieho režimu výpalu bola ďalej na základe dosiahnutých výsledkov vybraná teplota 1450 °C, u ktorej sa škála izotermických výdrží rozšírila o dve kratšie výdrže, a to 0,5 a 1,5 hodiny.

Po ukončení každého páliaceho režimu boli kelímky odobrané z pece a okamžite chladené prúdom studeného vzduchu. Po ochladení na izbovú teplotu sa časť materiálu odoberala na ďalšie analyzovanie a zvyšná časť materiálu bola pomletá vo vibračnom diskovom mlyne RS 200 na jemnosť 0,5 mm za účelom prípravy vzorky na XRD analýzu.

Režim mletia predstavoval dobu mletia 30 s pri 900 otáčkach za minútu, pričom sa materiál podrobil sitovému rozboru na site s veľkosťou oka 0,5 mm, čo je vstupný parameter pre mletie v McCrone Micronising Mill. Takto pripravený materiál sa v množstve 5 g mlel v už spomenutom McCrone mlyne v prítomnosti 10 ml izopropylalkoholu po dobu 2 minút. Pomocou XRD analýzy sa uskutočnila kontrola fázového zloženia a získali sa vstupné hodnoty pre stanovenie vplyvu páliacej teploty a izotermickej výdrže na vývoj veľkosti kryštálov triklinického alitu.

2.2.1 Výpočet veľkosti kryštálov

Veľkosť kryštálov sa vyhodnocovala na zvolených difrakčných líniah na vhodne vybraných kryštalografických rovinách, ktoré mali hlavný kryštalografický smer.

Zvolili sa také difrakčné línie, u ktorých nebol problém nafitovať ich - boli dostatočne vysoké, mali málo prekrytia s inými difrakčnými líniami a zároveň pokrývali nami zvolené smery rovin.

Vyhodnotenie sa uskutočnilo pomocou programu HIGHSCORE PLUS. Pre identifikáciu minerálu bola použitá karta pdf 00-031-0301. V tomto programe sa nafitovali píky na nami zvolených difrakčných líniah pre všetky páliace teploty a izotermické výdrže.

Zmeraním ich pološírok v programe HIGHSCORE PLUS sa pomocou Scherrerovej rovnice vypočítala ako prvá veľkosť kryštálov bez tzv. prístrojového rozšírenia, teda bez vplyvu prístroja na rozšírenie pík. Avšak z dôvodu nedokonalosti meracieho zariadenia bolo nutné stanoviť tzv. prístrojové rozšírenie, ktoré je nezávislé od vzorky. Za týmto účelom bol použitý štandard LaB_6 (hexaborit lantanu) považovaný za plne kryštalický materiál, u ktorého sa veľkosť kryštálov teoreticky rovná nekonečnu. Parametre pík štandardu sa určili na rovnakých pozíciách ako nami zvolené difrakčné línie rovnakým spôsobom v programe HIGHSCORE PLUS. Následne došlo ku korekcii pološírok odčítaním prístrojového rozšírenia, a to tak, že výsledné pološírky pík (β) sa určili odčítaním pološírok štandardu (b) od nami nameraných pološírok (B) určených z programu HIGHSCORE PLUS podľa nasledovnej rovnice :

$$\beta = \sqrt{B^2 - b^2} \quad (10)$$

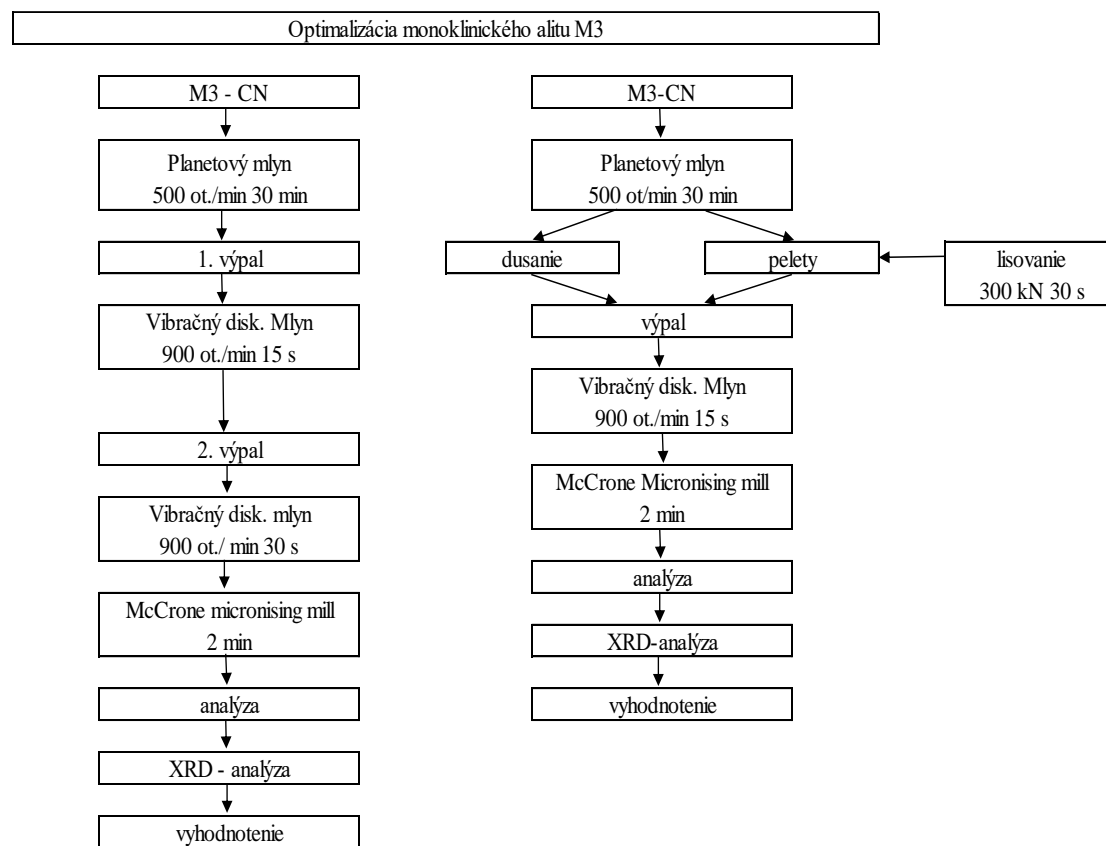
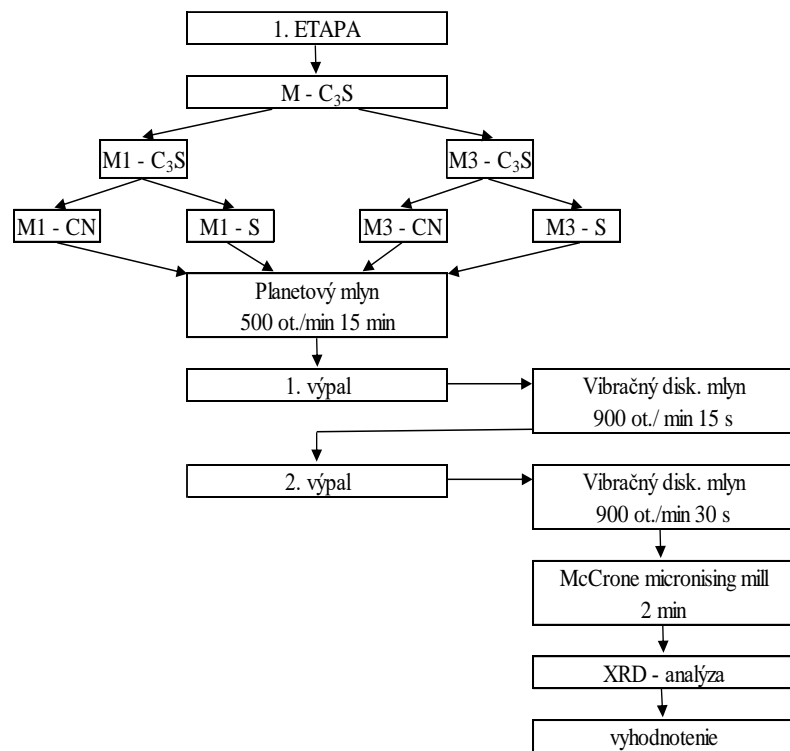
Pomocou Scherrerovej rovnice sa vypočítala výsledná veľkosť kryštálov :

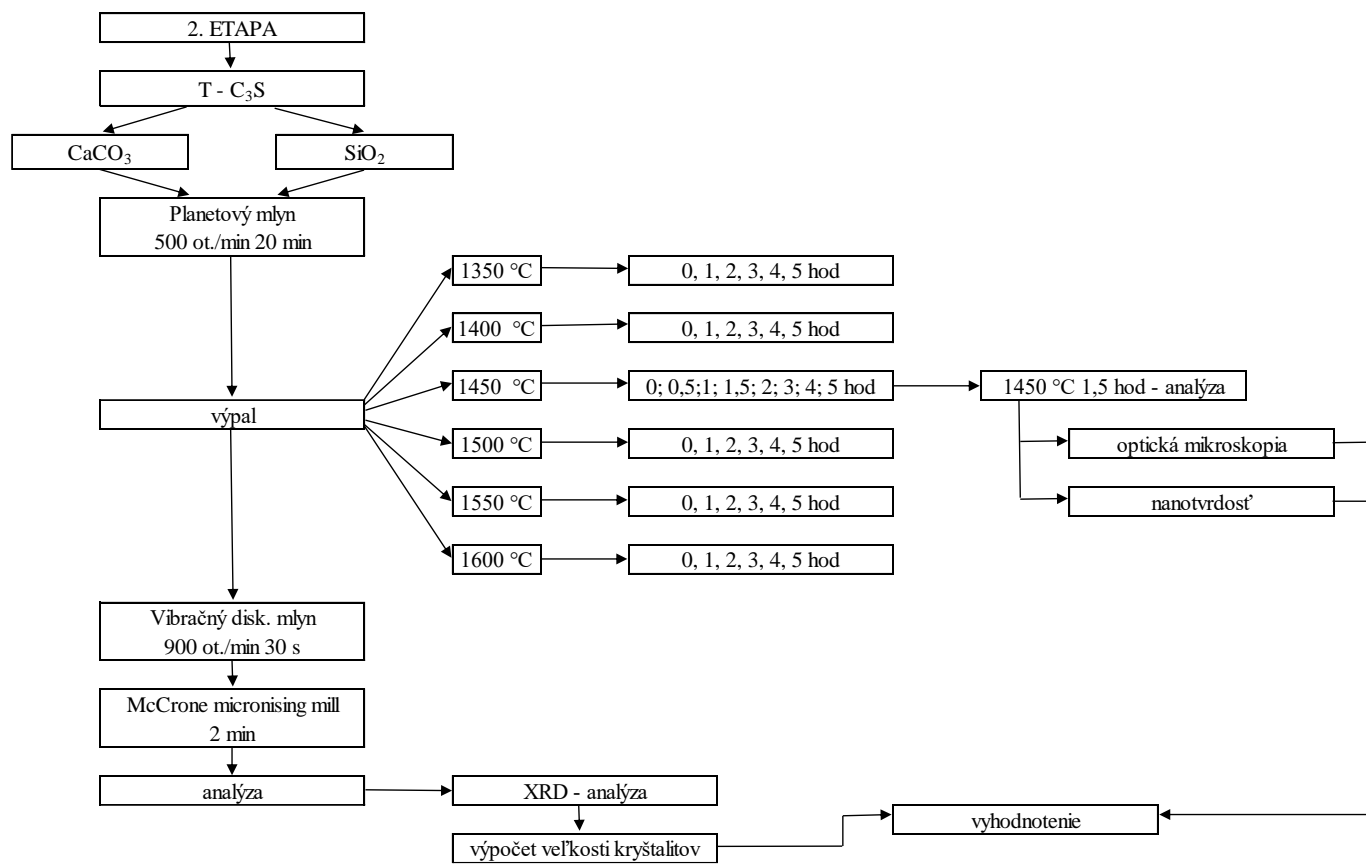
$$L = \frac{K \cdot \lambda}{\cos \theta} \cdot \frac{1}{\beta} = \frac{K \cdot \lambda}{\cos \theta} \cdot \frac{1}{\sqrt{B^2 - b^2}} \quad (11)$$

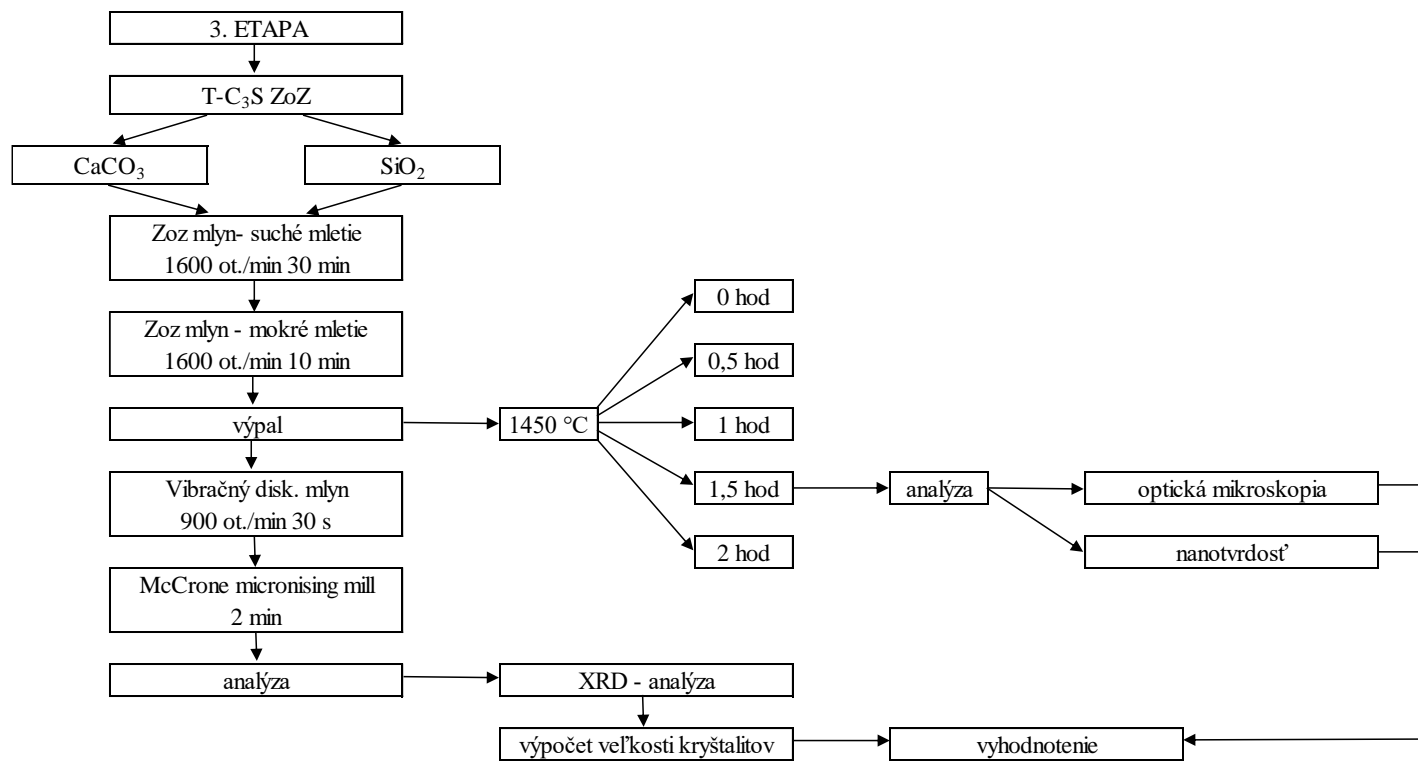
2.3 Etapa č. 3

Etapa č. 3 sa venuje novej technológii použitej v procese homogenizácie pri príprave triklinického alitu. Namiesto pôvodne použitého planetového mlynu PULVERISETTE 6 bol použitý vysoko-kinetický rotorový guľový laboratórny mlyn SIMOLOYER CM01 od výrobcu Zoz GmbH. Na prípravu triklinického alitu boli použité opäť suroviny v chemickej čistote p.a. – uhličitan vápenatý s čistotou zložky 99,7 % a oxid kremičitý s čistotou zložky 99,9 %, ktoré boli nadávkované v množstve, ktoré odpovedá molárnemu pomeru zložiek pre alit (73,6 % CaO a 26,3 % SiO₂). Na 100g slinku triklinického alitu bolo použitých 131,5 g uhličitanu vápenatého a 26,3 g oxidu kremičitého, pričom bolo spolu pripravených 473.4 g suroviny. Zmes surovín bola homogenizovaná a zjemnená suchým a následne mokrým mletím. Bola použitá mlecia nádoba o objeme 2000 ml . Hmotnosť dávky surovín činila 473.4 g, ku ktorej bolo pridaných 2820 g oceľových guľičiek o priemere 5 mm. Zmes surovín bola najprv homogenizovaná po dobu 30 minút pri rýchlosti mletia 1600 otáčok za minútu. Po 30 minútach homogenizácia pokračovala mokrým mletím v prítomnosti vody. K suchej zmesi bolo pridaných 700 ml vody a mletie pokračovalo 10 minút pri rovnakej rýchlosti mletia 1600 otáčok za minútu. Z vysušenej zmesi vytvorené zbalky o priemere približne 10 mm, boli bez hutnenia vložené do platinových kelímkov o objeme 30 ml, v ktorých prebiehala syntéza v pevnej fáze. Takto naplnené platinové kelímky sa vkladali do studenej komorovej vysokoteplotnej superkanthalovej pece II. Syntéza v pevnej fáze sa uskutočnila pri teplote 1450 °C pri izotermickej výdrži : 0; 0,5; 1; 1,5 a 2 hodiny. Po ukončení každého páliaceho režimu bol materiál upravený k XRD analýze, za účelom kontroly fázového zloženia a získania vstupných hodnôt pre stanovenie vplyvu páliacej teploty a izotermickej výdrže na vývoj veľkosti kryštálov triklinického alitu. Veľkosť kryštálov sa určila rovnakým spôsobom ako v prípade triklinického alitu pripraveného homogenizáciou surovín v planetovom mlyne PULVERISETTE 6 pomocou Scherrerovej rovnice s odčítaním pološírok štandardu.

Metodika práce je prehľadne zhrnutá v nasledujúcom vývojovom diagrame :







3 Použité suroviny

Uhličitan vápenatý s čistotou zložky p.a. 99,7 %

Oxid kremičitý s čistotou zložky p.a. 99,9 %

LAB₆ (hexaborit lantanu)

Oxid hlinitý s čistotou zložky p.a. 98,5 %

Oxid železitý čistý

Oxid horečnatý ľahký s čistotou zložky p.a. 98 %

Síran vápenatý zrážaný dihydrát s čistotou zložky p.a. 99,1 %

4 Použité prístroje

Laboratórna váha Radwag PS 600.3Y

Planetový mlyn Fritsch Pulverisette 6

Vibračný diskový mlyn RS 200

McCrone Micronizing Mill

SIMOLOYER CM01 od výrobcu Zoz GmbH

Sušiareň Binder C 170

Komorová vysokoteplotná superkanthalová pec II

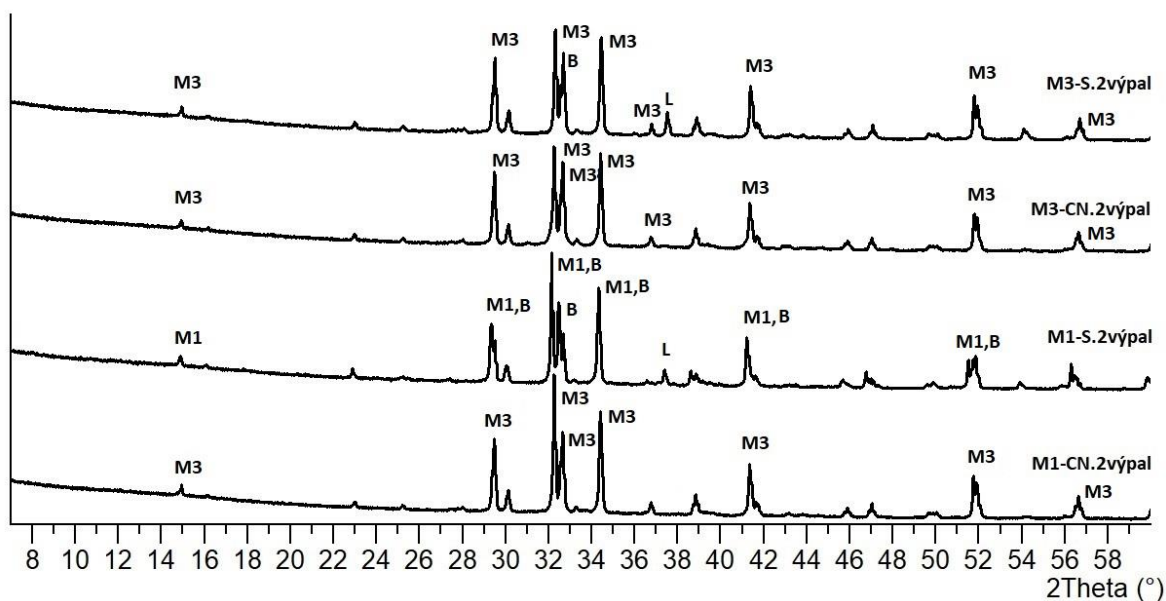
XRD PANalatical Empyrean, Cu – katóda $\lambda = 1,540598$ pre žiarenie K α 1

5 Výsledky práce

5.1 Etapa č. 1

5.1.1 Príprava M1 a M3 polymorfov

Boli pripravené 4 zmesi surovínovej múčky – 2 zmesi pre polymorf M1 a 2 zmesi pre polymorf M3, ktorých zloženie vychádzalo z metódy Courtial-Noirfontaine [54] a Staněk [55]. Syntéza v pevnej fáze prebiehala v 2 krokoch v súlade s metódou Wesselský-Jensen [56]. Kontrola kvality mineralogického zloženia bola uskutočnená po 2. kroku výpalu prostredníctvom XRD-analýzy, ktorej výsledok je na obr. 15.



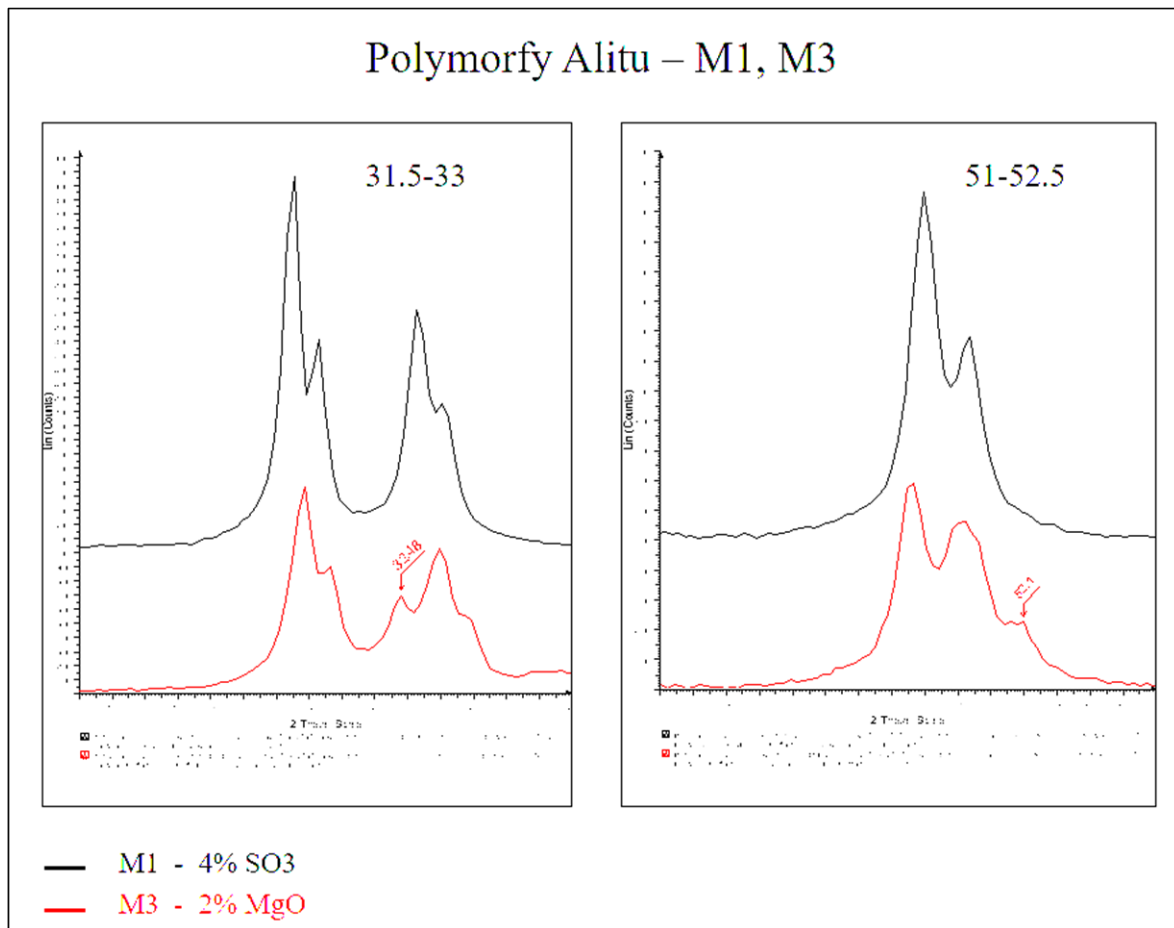
Obr. 15 : Difraktogramy monoklinických polymorfov alitu po 2. výpale
(M1-alit monoklinický M1, M3-alit monoklinický M3, B-Belit, L-Vápno)

Výsledok XRD-analýzy ukázal absenciu píku na $8,017^\circ$ čo je rozlišovací znak pre triklinický alit, ktorý monoklinické fázy nemajú. Podarilo sa teda pripraviť monoklinické fázy alitu. Na rentgenovom difraktograme vzorky M1-S a M3-S identifikujeme okrem alitu aj reziduá ďalších dvoch minerálov, a to vápna (karta pdf 01-077-2376) a belitu (karta pdf 01-086-0398). Na rentgenových difraktogramoch vzoriek M1-CN a M3-CN sa vyskytujú už iba monoklinické fázy alitu.

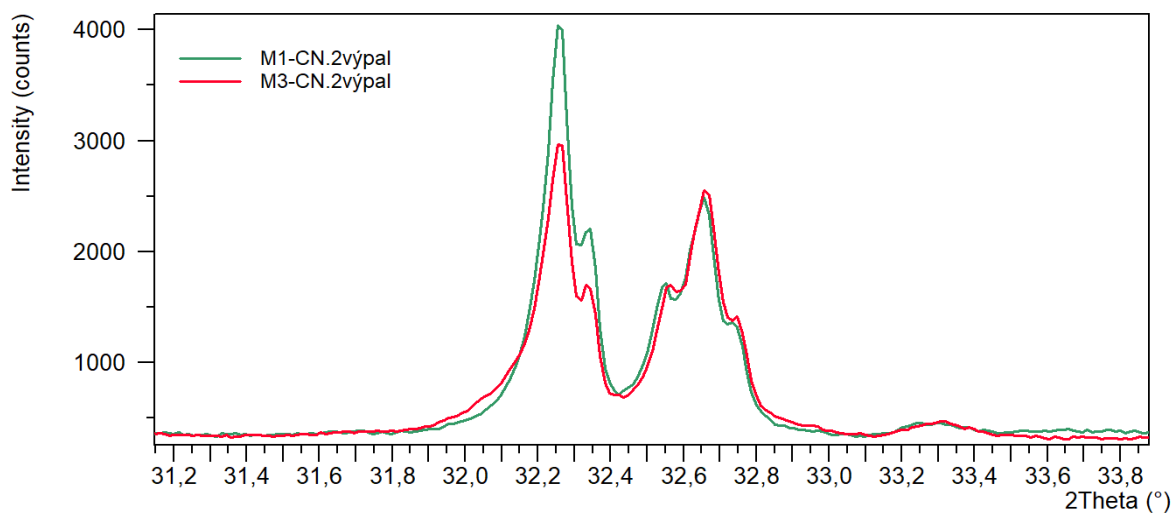
Tab. 5 : Kryštalografické parametre minerálov

Názov minerálu	Kryštalografia	d_{hkl} [Å]
Alit	monoklinická (M1)	[2,776; 2,606; 2,608]
	monoklinická (M3)	[2,604; 2,773; 3,025]
Belit	ortorombická	[2,729; 3,012; 2,750]
Vápno	kubická	[2,402; 1,699; 2,774]

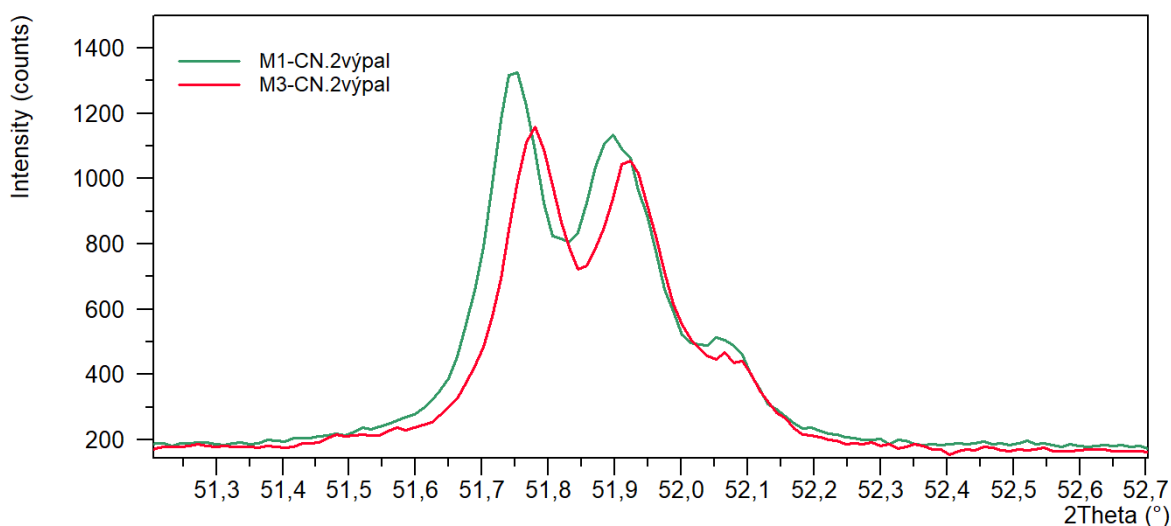
Pre kontrolu kvality nami pripravených polymorfov alitu M1 a M3 boli píky na uhloch 2θ : $31-33^\circ$ a $51-53^\circ$ porovnané s píkmi rentgenových difraktogramov uvedených v literatúre [55].



Obr. 16 : Polymorfy alitu M1 a M3



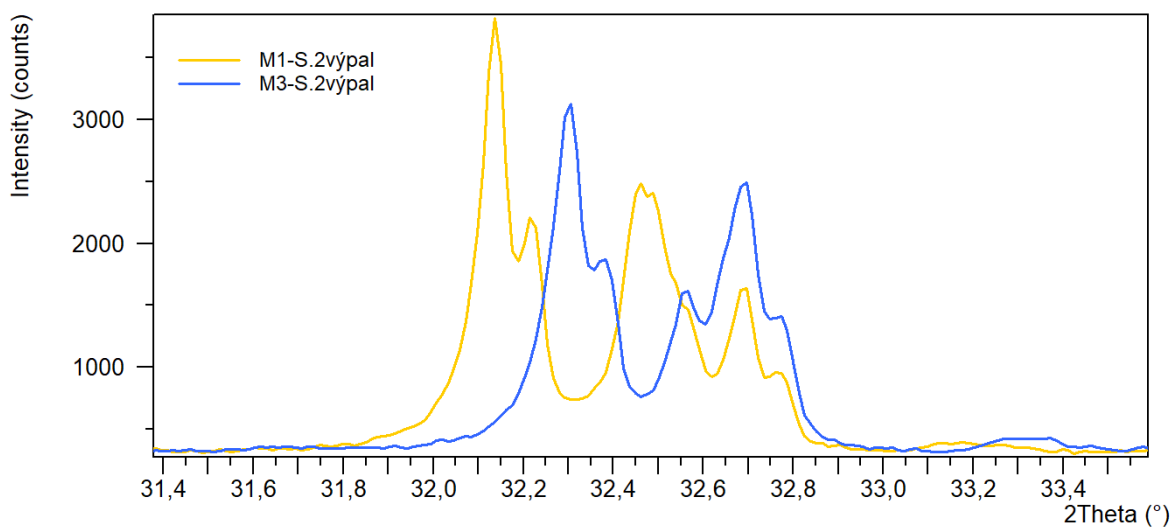
Obr. 17 : Difraktogram M1-CN a M3-CN po 2. výpale na uhloch 2θ : $31-33^\circ$



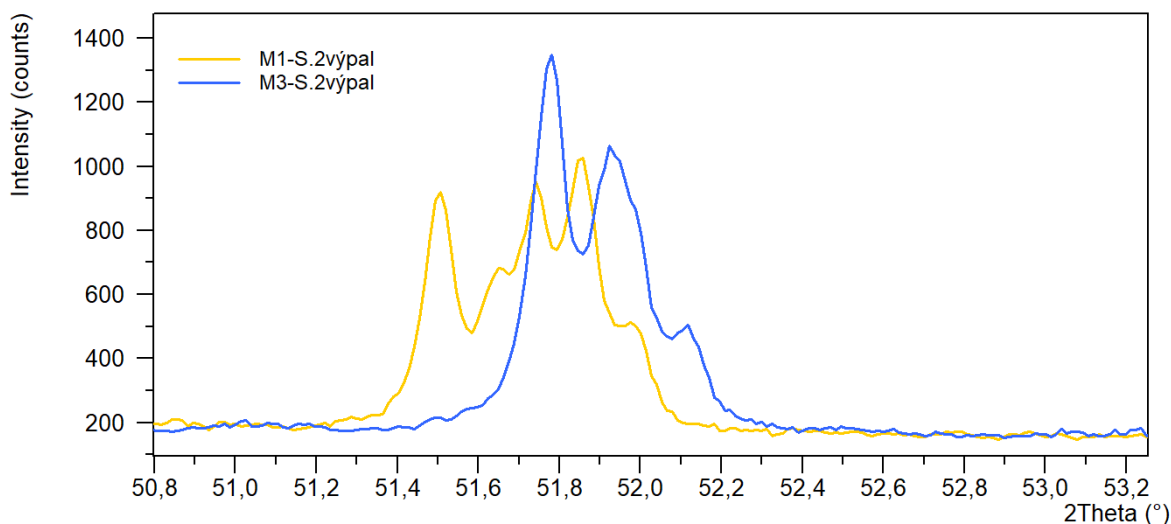
Obr. 18 : Difraktogram M1-CN a M3-CN po 2. výpale na uhloch 2θ : 51-53 °

Tvar píkov vzorky M1-CN na uhloch 2θ : 31-33 ° a 51-53 ° neodpovedá tvaru píkov polymorfu M1 uvedených na obr. 16 , ale naopak sa javí ako polymorf M3.

Tvar píkov vzorky M3-CN na pozíciách 31-33 ° a 51-53 ° odpovedá tvaru píkov polymorfu M3 uvedených na obr. 16. V prípade píku na uhle 32,48 ° došlo k miernemu posunutiu doprava, v prípade píku na 52,1 ° M3-CN presne kopíruje tvar píku z obr. 16. Z M3-CN aj z M1-CN sa podarilo pripraviť monoklinický polymorf M3, pričom na základe proporcie píkov sa v prípade M3-CN jedná o kvalitnejší polymorf M3.



Obr. 19 : Difraktogram M1-S a M3-S po 2 výpale na uhloch 2θ : 31-33 °

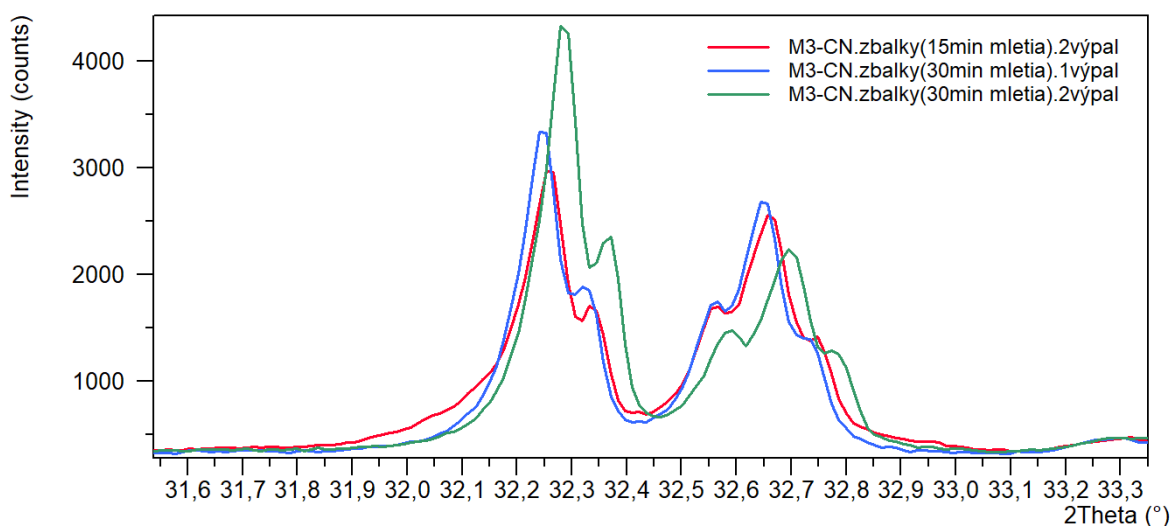


Obr. 20 : Difraktogram M1-S a M3-S po 2. výpale na uhloch 2θ : 51-53 °

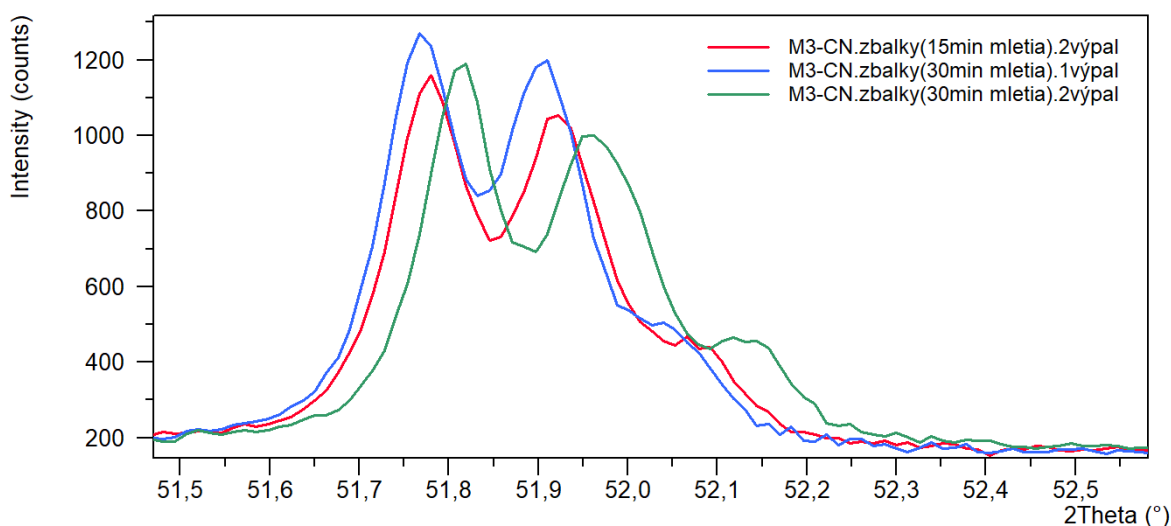
Tvar píkov vzorky M1-S neodpovedá tvaru píkov uvedených na obr. 16 na uhloch 31-33 ° ani na uhloch 51-53 ° a navyše na difraktograme identifikujeme minerály belit a vápno. Z receptúry M1-S sa nepodarilo pripraviť monoklinický alit M1. Tvar píkov vzorky M3-S na pozíciách 31-33 ° a 51-53 ° odpovedá tvaru píkov polymorfu M3 uvedených na obr. 16, pričom na uhle 32,48 ° aj 52,1 ° došlo k miernemu posunutiu doprava. Z receptúry M3-S sa podarilo pripraviť monoklinický alit M3, avšak v nedostačujúcej kvalite, keďže na difraktograme XRD-analýzy identifikujeme ešte reziduá vápna a belitu.

5.1.2 Vyhodnotenie optimalizácie polymorfu M3

Na základe výsledkov XRD-analýzy monoklinických polymorfov alitu došlo k optimalizácii prípravy polymorfu M3 z receptúry M3-CN, a to predĺžením doby homogenizácie surovinovej múčky z 15 minút na 30 minút a prípravou vsádzky vo forme dusania materiálu a lisovaných peliet. Kontrola fázového zloženia bola uskutočnená pomocou XRD-analýzy, ktorej výsledok je uvedený v prílohe v protokole 1.



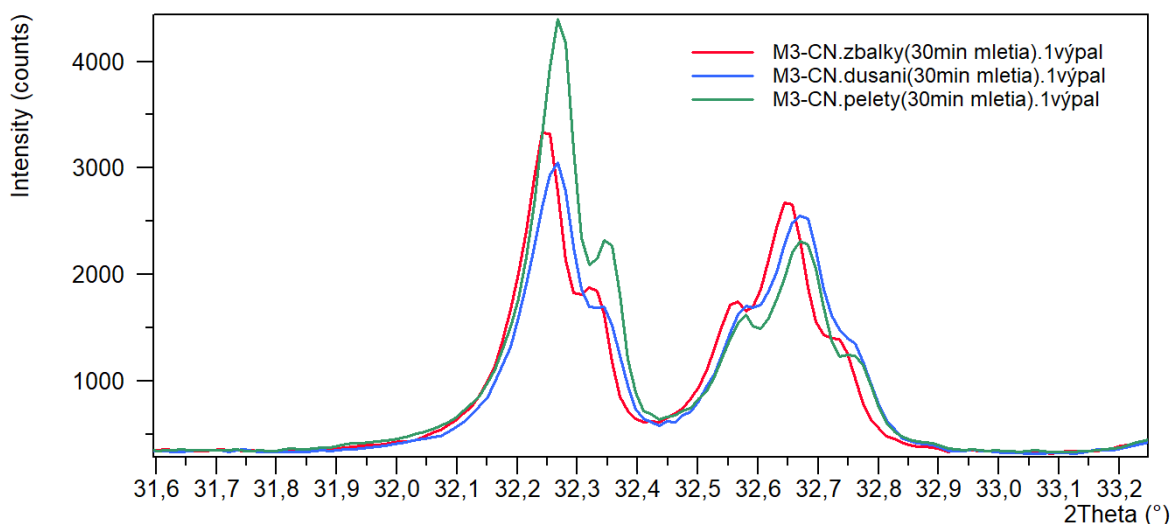
Obr. 21 : Difraktogram M3-CN na uhloch 2θ : 31-33 °



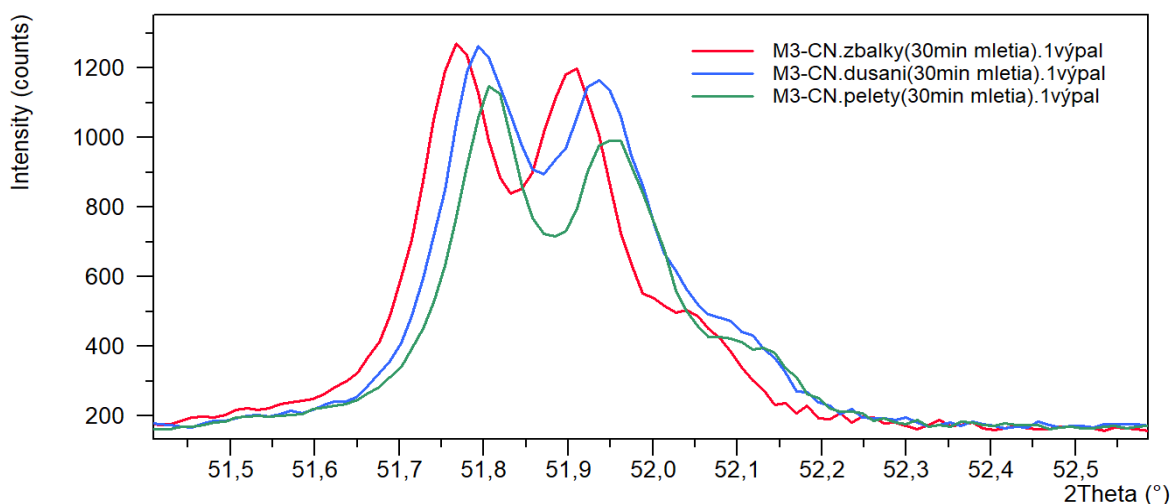
Obr. 22 : Difraktogram M3-CN na uhloch 2θ : 51-53 °

Z difrakčných záznamov na obr. 21, 22 vidíme, že píky po 1. výpale sú vyššie a užšie ako píky pôvodného M3-CN. Na pozícii 31-33 ° je difraktogram posunutý doprava rovnako ako u pôvodného M3-CN a tvar píkov na pozícii 51-53 ° kopíruje tvar píkov z obr. 16 aj keď nie tak dokonale ako v prípade pôvodne pripraveného alitu M3-CN. Po druhom výpale je difraktogram na pozíciách 31-33 ° aj 51-53 ° výrazne posunutý doprava aj keď tvar píkov kopíruje lepšie. Posunutie difraktogramu doprava môže byť dôsledkom výškovej chyby pri príprave vzorky pre XRD-analýzu. Predĺžením doby homogenizácie sa síce nepodarilo získať kvalitnejší monoklinický alit M3, ale podarilo sa skrátiť dobu výpalu z 2 krokov na 1 krok so získaním porovnateľne kvalitného monoklinického alitu M3.

Kontrola fázového zloženia u 3 rôznych spôsobov prípravy vsádzky na prípravu polymorfu M3 bola uskutočnená pomocou XRD-analýzy, ktorej výsledok je uvedený v prílohe v protokole 1.



Obr. 23 : Difraktogram M3-CN na uhloch 2θ : 31-33 °

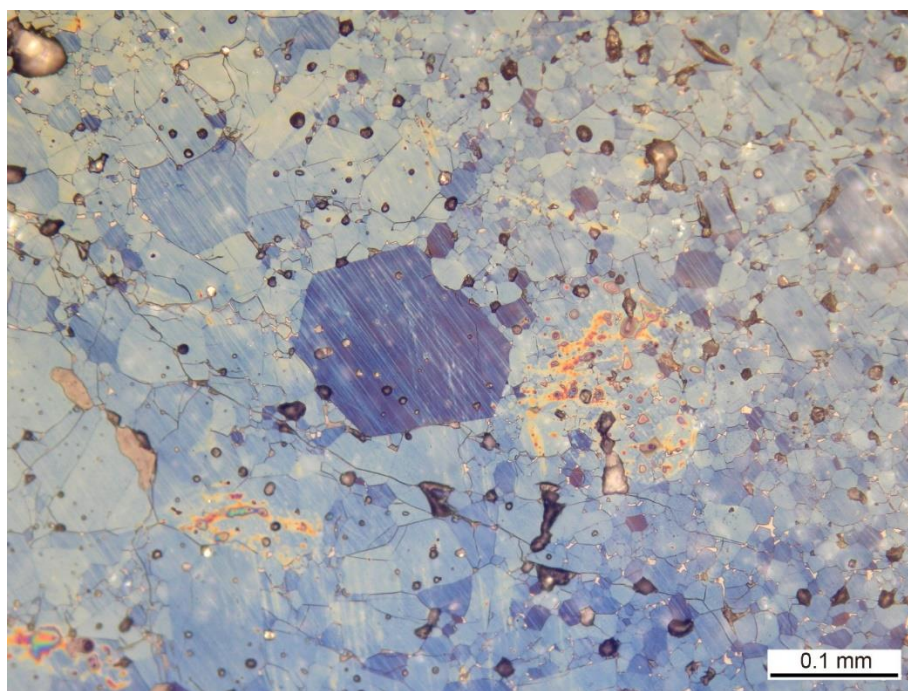


Obr. 24 : Difraktogram M3-CN na uhloch 2θ : 51-53 °

Z porovnania tvaru píkovo na uhloch 2θ : 31-33 ° a 51-53 ° môžeme povedať, že vsádzka pripravená lisovaním peliet za vysokého tlaku nepriniesla v prípade vzorky alitu M3 vypálenej z múčky, ktorá bola pripravená intenzívnym mletím žiadnu významnú kvalitatívnu zmenu v zložení produktu oproti produktom, ktoré boli vypálené zo vsádzky pripravenej dusaním materiálu alebo zo samovoľne vzniknutých zbalkov. Príprava vsádzky dusaním materiálu vykazuje mierne horší výsledok z hľadiska kvality materiálu v porovnaní so zbalkami.

5.1.3 Vyhodnotenie tvaru zŕn

Tvar zŕn sa vyhodnocoval prostredníctvom optickej mikroskopie. Na obr. 25 je priložená snímka monoklinického alitu M3-CN, pripraveného v etape č. 1.

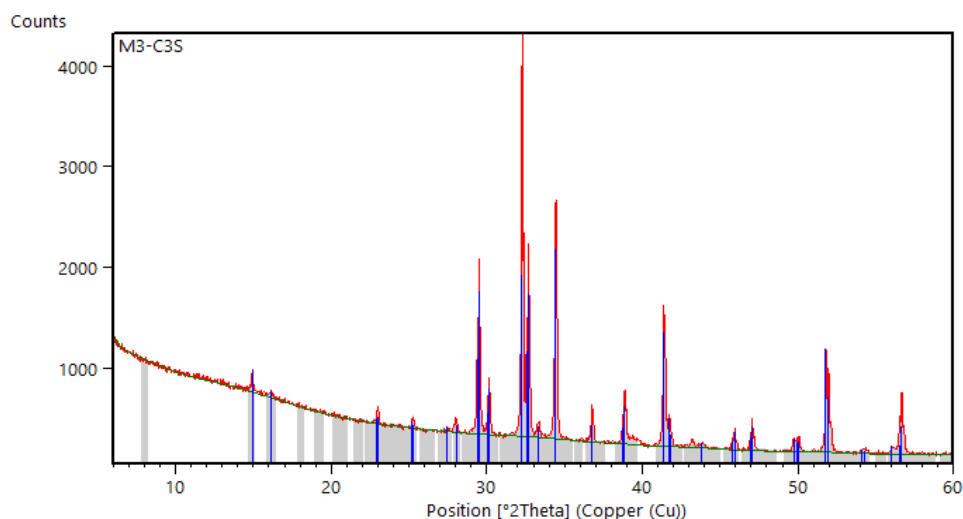


Obr. 25 : Snímka z optického mikroskopu monoklinického alitu M3-CN

Na snímke z optického mikroskopu môžeme pozorovať kryštály monoklinického alitu M3. Veľkosť najväčšieho sa blíži k hodnote 100 μm , čo je hodnota blížiac sa monokryštálu. Kryštály alitu sú idiomorfne, sklovité a kompaktné a v závislosti od uhlu rezu sú zvyčajne šesťhranné, čo snímka z optického mikroskopu potvrdzuje.

5.1.4 Vyhodnotenie sklonu materiálu k prednostnej orientácii

Vyhodnotenie sklonu materiálu k prednostnej orientácii bolo uskutočnené preložením difrakčného záznamu nameraných hodnôt difrakčným záznamom uvedeným v karte pdf 00-042-0551. Proporcie píkov v tejto karte odpovedajú proporciám píkov monoklinického alitu M3. Na obr. 26 je uvedený difraktogram sklonu materiálu k prednostnej orientácii monoklinického alitu M3.



Obr. 26 : Difraktogram sklonu materiálu k prednostnej orientácii

5.2 Etapa č. 2

5.2.1 Vyhodnotenie výsledkov XRD-analýzy triklinického alitu

Triklinický alit bol vypálený na teploty 1350, 1400, 1450, 1500, 1550 a 1600 °C s izotermickými výdržami 0, 1, 2, 3, 4 a 5 hodín. Pre zistenie dosiahnutej čistoty bol podrobený XRD-analýze. Prehľad difrakčných záznamov jednotlivých teplôt výpalu a ich izotermických výdrží je uvedený v protokole 2 v prílohe.

Na základe výsledkov XRD-analýzy sú na difrakčných záznamoch okrem triklinického alitu (karta pdf 00-031-0301) identifikované minerály belit (karta pdf 01-086-0398), vápno (karta pdf 01-077-2376) a portlandit (karta pdf 00-044-1481).

Tab. 6 : Kryštalografické parametre minerálov

Názov minerálu	Kryštalografia	dhkl [Å]
Alit	triklinická	[2,789; 2,613; 2,192]
Belit	ortorombická	[2,729; 3,012; 2,750]
Vápno	kubická	[2,402; 1,699; 2,774]
Portlandit	hexagonálna	[2,627; 4,922; 1,795]

Tieto minerály sa vyskytujú na difrakčných záznamoch do páliacej teploty 1400 °C v celom rozsahu izotermických výdrží. Pri teplote 1450 °C stačila dvojhodinová izotermická výdrž aby sa dosiahla čistá fáza triklinického alitu, a podobne tomu bolo aj u nasledujúcich páliacich teplôt 1500 a 1550 °C, kde už postačila iba hodinová izotermická výdrž. Pri teplote výpalu 1600 °C bola dosiahnutá čistá fáza triklinického alitu už pri nulovej izotermickej výdrži.

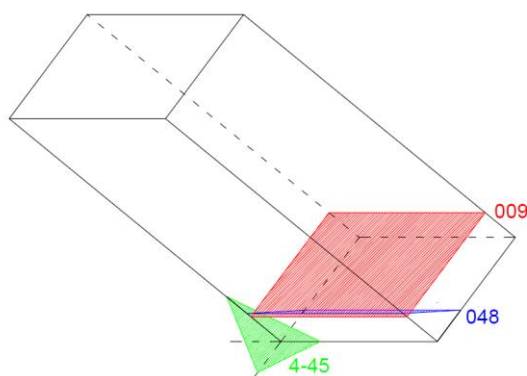
5.2.2 Vyhodnotenie vplyvu páliaceho režimu na kryštalinitu triklinického alitu

Kryštalická mriežka triklinického alitu je veľmi zložitá a v literatúre je popísaná mriežkovými parametrami uvedenými v tabuľke [12].

Tab. 7 : Mriežkové parametre triklinického alitu

	a [Å]	b [Å]	c [Å]	α [°]	β [°]	γ [°]
T1	9,303	7,041	18,390	90,39	143,00	89,63

Vzhľadom k zložitosti mriežky boli vybrané 3 kryštalografické roviny, ktoré jednoznačne kopírujú hlavné kryštalografické smery, a ktoré sa zároveň prejavujú v difrakčnom zázname výraznými a izolovanými píkmi. Boli vybrané 3 výrazné kryštalografické roviny určené Millerovými indexami „hkl“ : 009, 4-45, 048, ktoré boli následne prepočítané na vektory a, b, c : $0\ 0\ 1/9$, $1/4\ -1/4\ 1/5$, $0\ 1/4\ 1/8$ a zakreslené do triklinickej štruktúry.

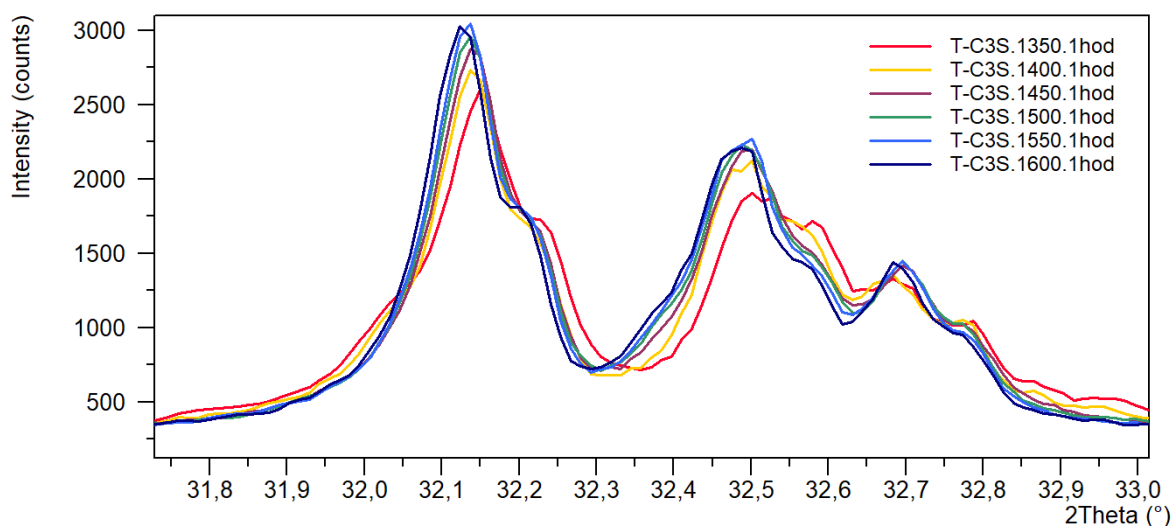


Obr. 27 : Kryštalografické roviny

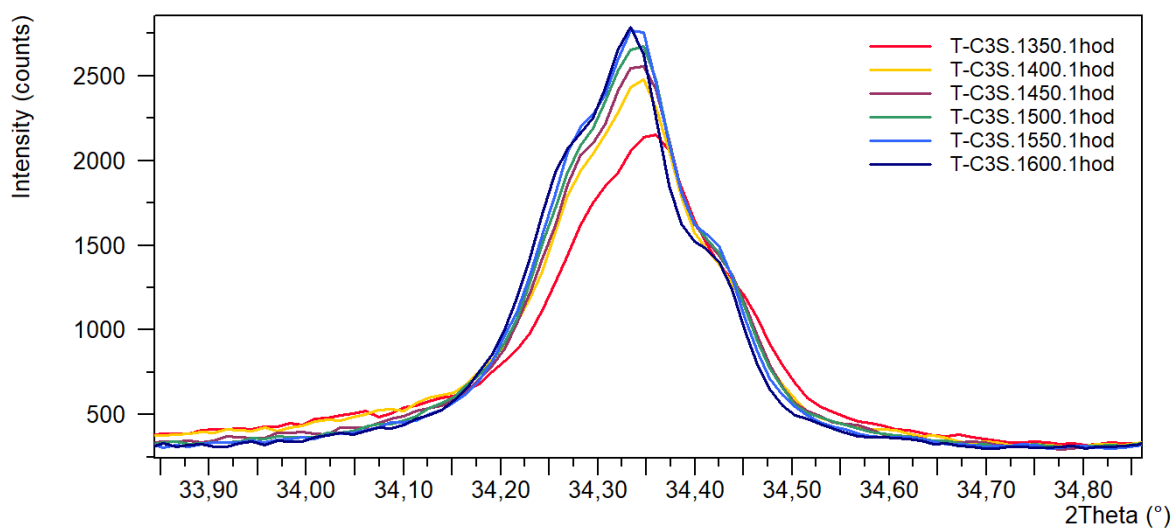
Vybrané kryštalografické roviny sa v difrakčnom zázname prejavujú píkmi na uhloch 2θ : $32,066^\circ$, $34,291^\circ$, $41,148^\circ$.

Vplyv páliacej teploty a izotermickej výdrže na kryštalinitu triklinického alitu sa prejavuje zmenou tvaru píkov, ich zvýšením a zúžením. Čím má minerál na daných difrakčných líniah užšie a vyššie píky, tým je jeho veľkosť kryštálov väčšia.

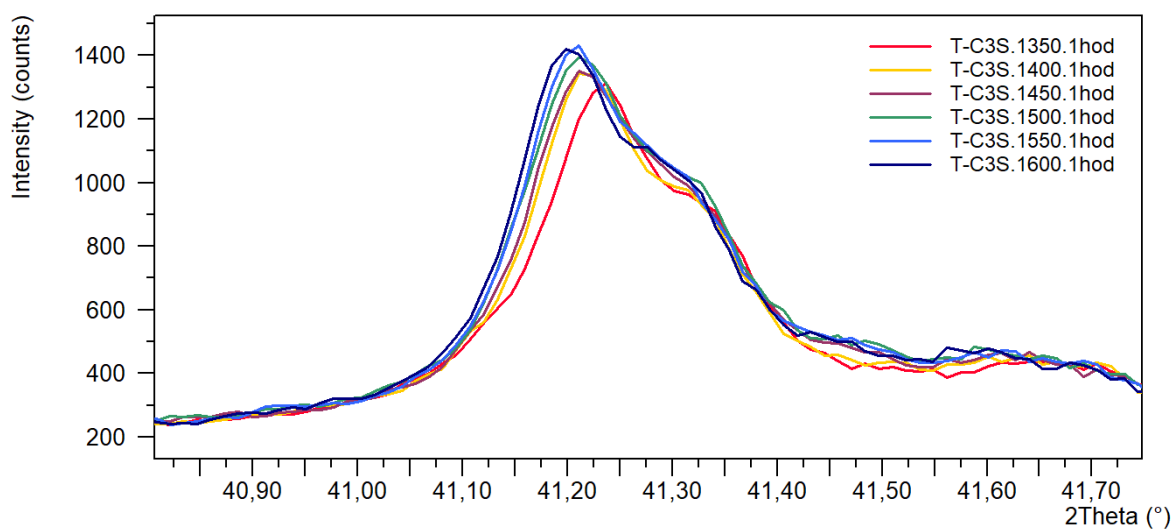
Prehľad vplyvu páliacej teploty pri izotermickej výdrži 1 hodina na veľkosť kryštálov pre vybrané difrakčné línie je uvedený v nasledujúcich difrakčných záznamoch na obr. 28,29,30.



Obr. 28 : Vplyv teploty výpalu pri izotermickej výdrži 1 hod v rovine 009



Obr. 29 : Vplyv teploty výpalu pri izotermickej výdrži 1 hod v rovine 4-45



Obr. 30 : Vplyv teploty výpalu pri izotermickej výdrži 1 hod v rovine 048

Vplyv páliacej teploty pri izotermickej výdrži 1 hod sa prejavil vo všetkých 3 zvolených difrakčných líniách v podstate rovnako. Z difrakčných záznamov vidíme, že s rastúcou teplotou sa mení tvar difrakčných línií, sú užšie a širšie, čo znamená že veľkosť kryštálov rastie s rastúcou teplotou výpalu pri rovnakej izotermickej výdrži. Z obr. 28 vidíme, že v rovine 009 došlo k ovplyvneniu difrakčnej línie alitu na pozícii $2\theta : 32,066^\circ$ líniou belitu na pozícii $2\theta : 32,013^\circ$ do teploty 1400°C . V rovine 048 došlo takisto k ovplyvneniu difrakčnej línie alitu na pozícii $2\theta : 41,148^\circ$ líniou belitu na pozícii $2\theta : 41,207^\circ$.

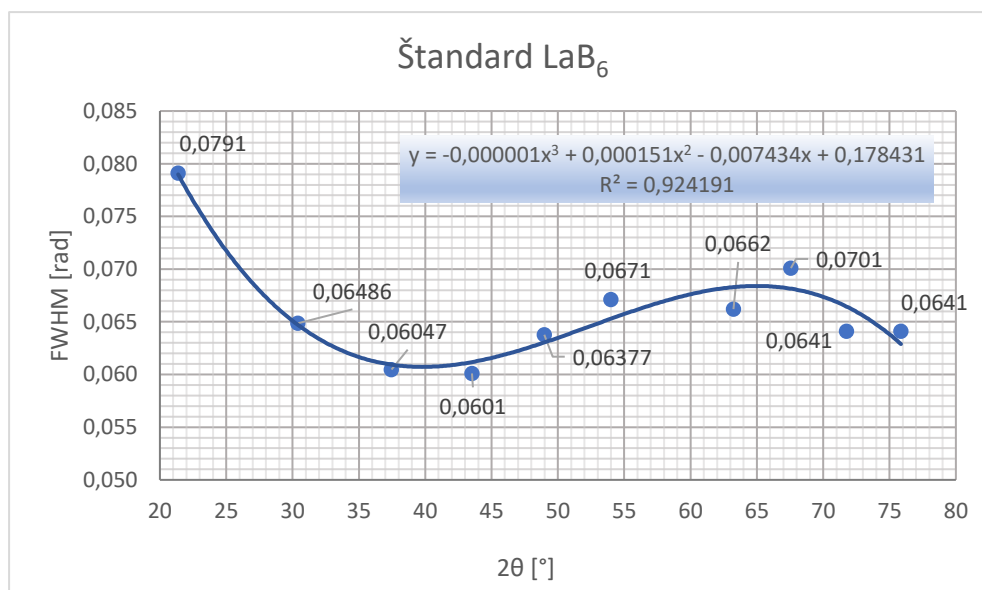
Výpočet veľkosti kryštálov vychádza z hodnôt veľkosti pološírok. Veľkosť pološírok sa určila v programe HIGHSCORE PLUS, kde boli v každom difrakčnom zázname naťitované zvolené difrakčné línie dvakrát defaultným nastavením, najprv bez uvažovania asymetrie a následne s uvažovaním asymetrie, ktorá zahŕňa šírku a tvar píku.

Týmto spôsobom sa získali pre vybrané difrakčné línie hodnoty pološírok. Zo zoznamu pík a ich pološírok boli odstránené dáta pre línie, ktoré odpovedali žiareniu $K\alpha_2$. Pomocou Scherrerovej rovnice :

$$B(2\theta) = \frac{K \cdot \lambda}{L \cdot \cos\theta} \quad (6)$$

pre uvažovanú $\lambda = 1,540598$ pre Cu – katódu a uvažovanú hodnotu tvarového koeficientu $K = 0,9$ sa získali hodnoty veľkosti kryštálov bez prístrojového rozšírenia.

Prístrojové rozšírenie bolo stanovené na štandarde LaB_6 (hexaborit lantanu). V programe HIGHSCORE PLUS sa naťitovali všetky difrakčné línie štandardu rovnakým spôsobom ako v prípade triklinického alitu, čiže defaultne bez asymetrie a následne defaultne s uvažovaním asymetrie, odstránili sa dáta pre línie, ktoré odpovedali žiareniu $K\alpha_2$ a získali sa hodnoty pološírok pre všetky difrakčné línie. Hodnoty pološírok sa následne v programe Excel preložili polynomicou spojnicou 3° a získala sa rovnica (viz obr. 31), na základe ktorej sa vypočítali hodnoty pološírok štandardu pre nami zvolené difrakčné línie. (viz tab.8).



Obr. 31 : Graf. znázornenie štandardu LaB₆

Tab. 8 : Hodnoty pološírok štandardu LaB₆

Píky 2θ [°]	FWHM [rad]
32,066	0,0623
34,291	0,0607
41,148	0,0585

Po odčítaní prístrojového rozšírenia od nami nameraných hodnôt pološírok podľa rovnice :

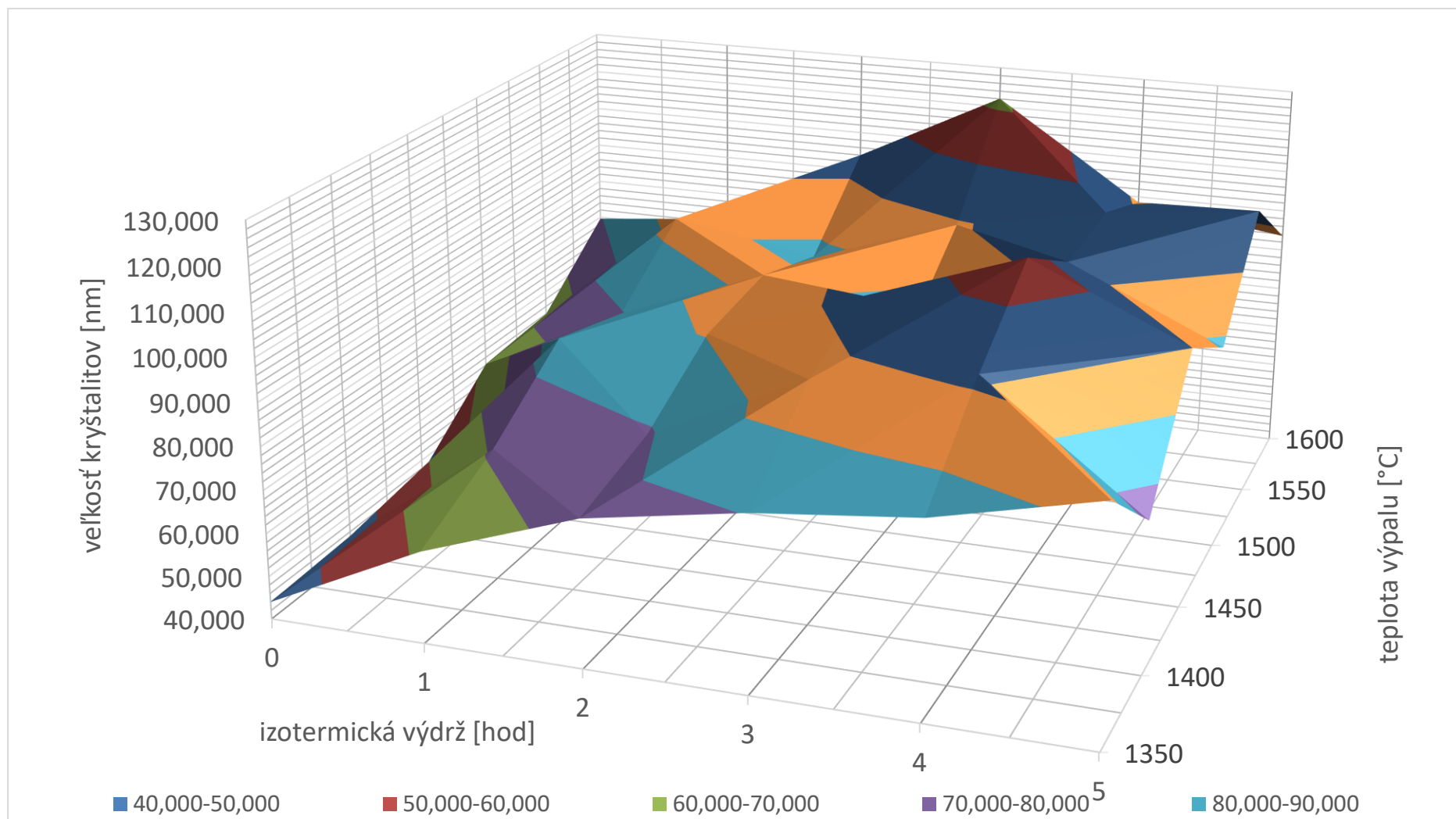
$$\beta = \sqrt{B^2 - b^2} \quad (10)$$

sa opäť pomocou Scherrerovej rovnice získali výsledné hodnoty veľkosti kryštálov podľa nasledujúcej rovnice :

$$L = \frac{K \cdot \lambda}{\cos \theta} \cdot \frac{1}{\beta} = \frac{K \cdot \lambda}{\cos \theta} \cdot \frac{1}{\sqrt{B^2 - b^2}} \quad (11)$$

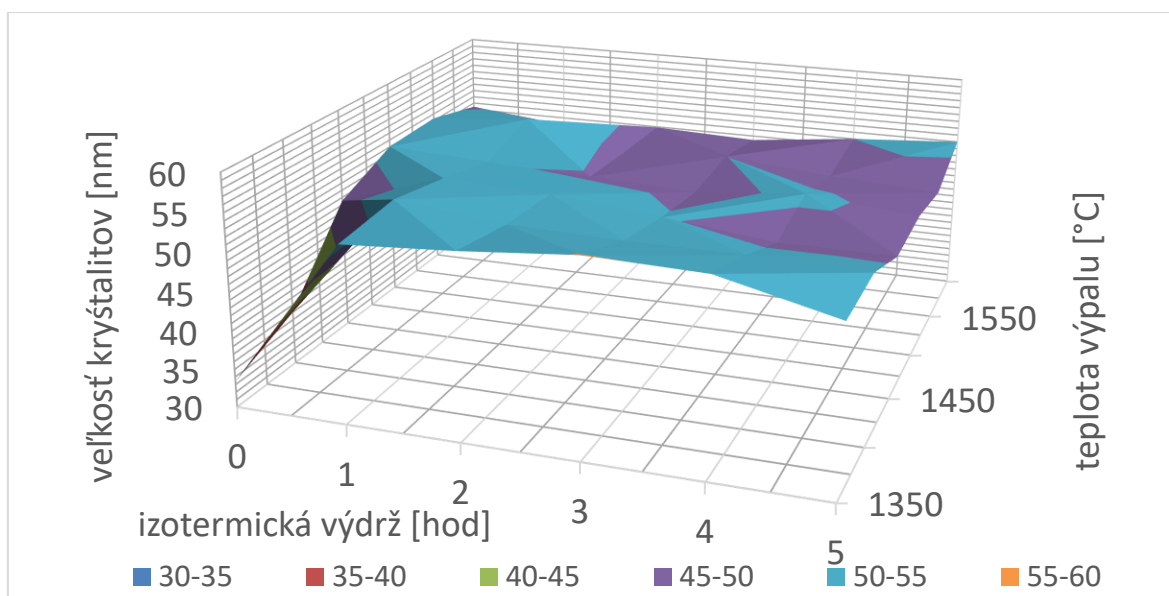
Prehľad nameraných hodnôt, hodnôt po odčítaní prístrojového rozšírenia a výsledných hodnôt veľkosti kryštálov pre jednotlivé kryštalografické roviny je uvedený v prílohe v protokole 2.

Pre prehľadnosť získaných výsledných hodnôt kryštálov boli zostavené 3D grafy vyjadrujúce závislosť veľkosti kryštálov na teplote a izotermickej výdrž. U rovin 009 a 048 sa v rámci výsledných hodnôt veľkosti kryštálov objavilo zopár veľmi výrazných odchýlok, ktorých príčinou môže byť zasahujúca línia belitu. Jedinou čistou líniou v našom prípade je línia 4-45. Na základe porovnania trendu v kryštalinite u roviny s čistou líniou a ostatných dvoch bola uskutočnená oprava týchto odchýlených hodnôt. Prehľad upravených 3D grafov je uvedený na nasledujúcich obr. 32, 33, 34 a 35. Grafy zostrojené z pôvodných hodnôt veľkosti kryštálov sú uvedené v prílohe v protokole 3.

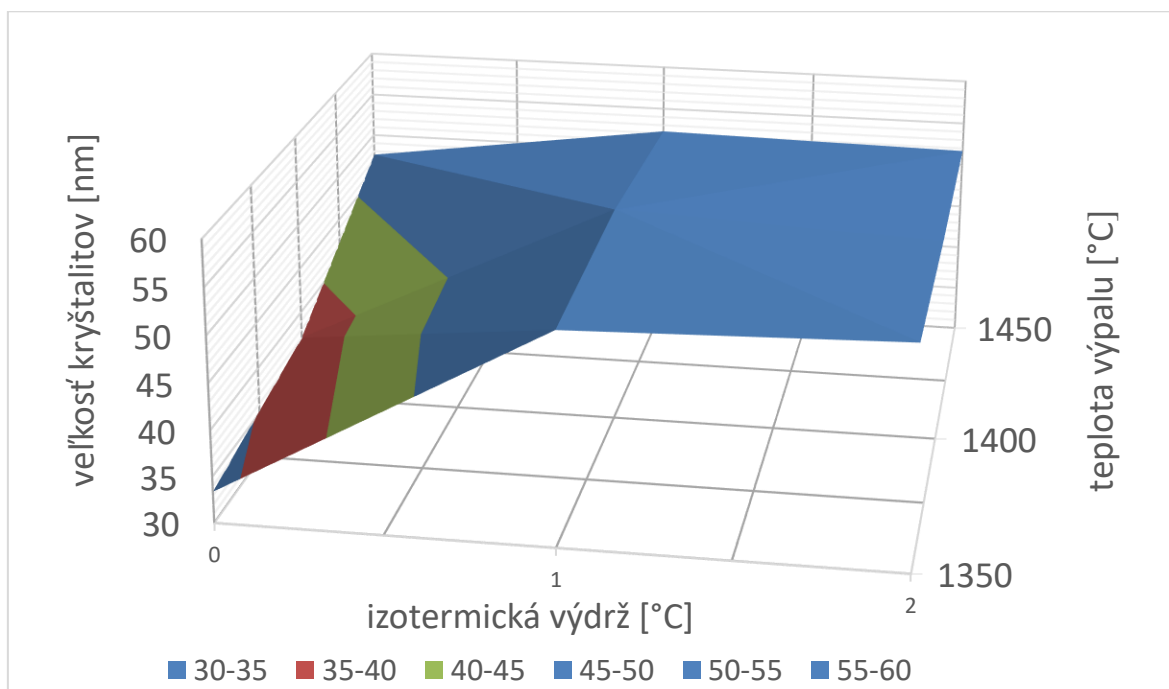


Obr. 32 : Grafické znázornenie vplyvu teploty výpalu a izotermickej výdrže na veľkosť kryštálov v rovine 009

V rovine 009 vidíme pri izotermickej výdrži 0 hodín pri teplote od 1350 do 1600 °C najvýraznejší nárast vo veľkosti kryštálov, ktorý plynule rastie v rozsahu 44 až 79 nm. Pri výdrži 1 hodina do teploty 1450 °C veľkosť kryštálov rastie a od výdrže 2 hodiny u všetkých teplôt sa veľkosť kryštálov pohybuje približne okolo hodnoty 100 nm.

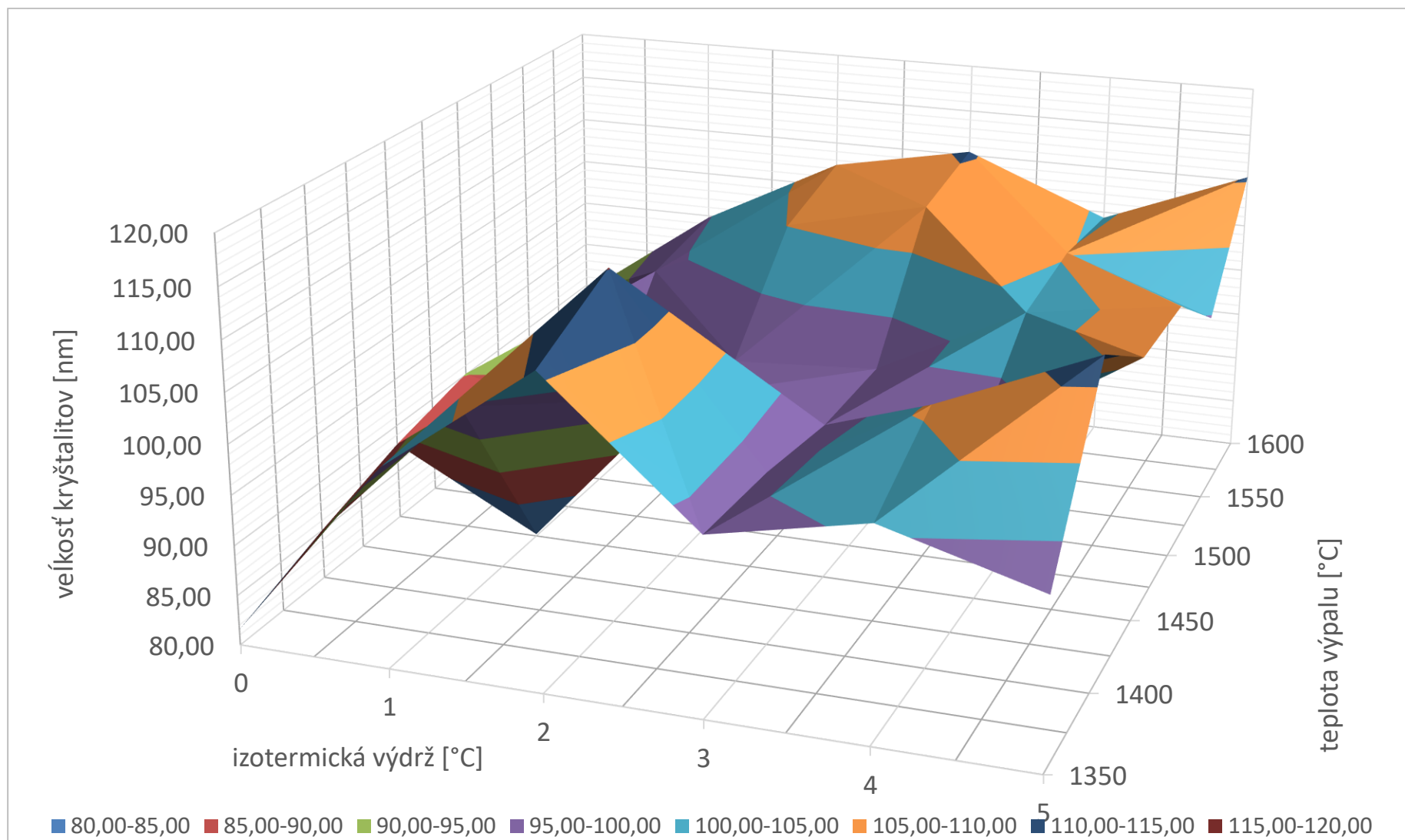


Obr. 33 : Grafické znázornenie vplyvu teploty výpalu a izotermickej výdrže na veľkosť kryštálov v rovine 4-45



Obr. 34 : Detailnejší výrez grafu vplyvu teploty výpalu a izotermickej výdrže na veľkosť kryštálov v rovine 4-45

Z obr. 33 vidíme, že k najvýraznejším zmenám v kryštalinite opäť došlo do 1 hodiny izotermickej výdrže, a preto bol u tejto roviny z grafu urobený detailnejší výsek viz. obr. 34. V rovine 4-45 vidíme rovnako ako u predchádzajúcej roviny 009 pri izotermickej výdrži 0 hodín do teploty 1550 °C plynulý nárast vo veľkosti kryštálov v rozmedzí 33 až 51 nm. Od izotermickej výdrže 1 hodina sa veľkosť kryštálov pohybuje konštantne okolo hodnoty 50 nm v rámci všetkých teplôt výpalu. Veľkosť kryštálov v tejto rovine je v porovnaní s rovinou 009 nižšia, čo je spôsobené tým, že sa jedná o čistú líniu, kde veľkosť kryštálov nie je ovplyvnená prítomnou líniou belitu ako v prípade roviny 009 a 048.



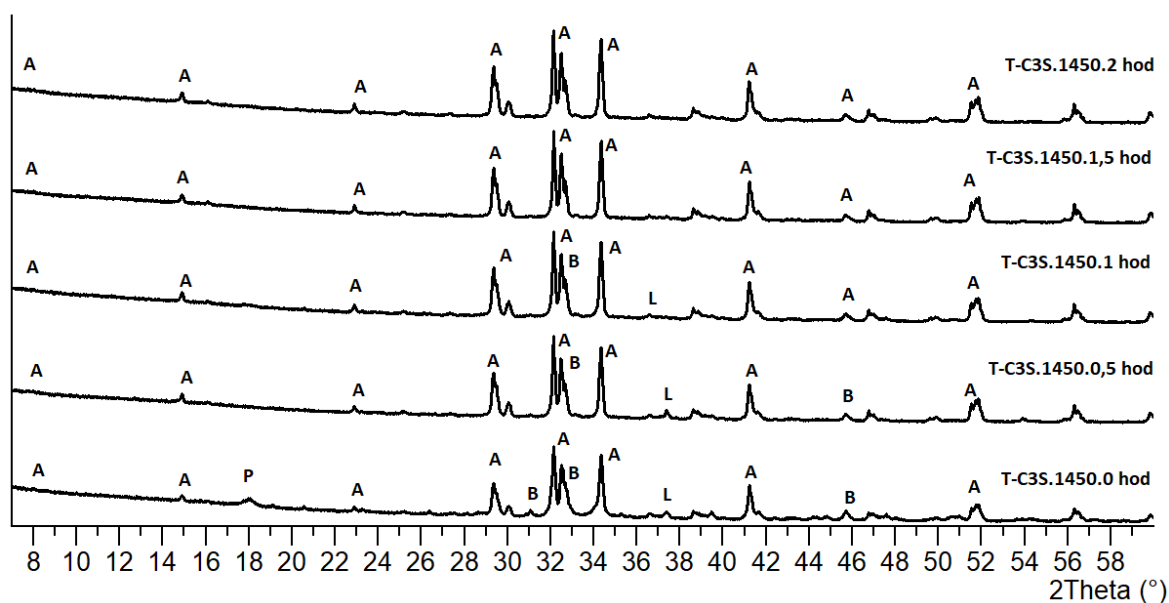
Obr. 35 : Graf. znázornenie vplyvu teploty výpalu a izotermickej výdrže na veľkosť kryštálov v rovine 048

V rovine 048 je trend zmeny veľkosti kryštálov podobný. Do izotermickej výdrže 0 hodín je viditeľný plynulý nárast veľkosti kryštálov od 81 do 90 nm tentokrát iba do teploty 1500 °C. Od výdrže 1 hodina sa veľkosť kryštálov pohybuje opäť konštantne okolo hodnoty 100 nm v celej škále izotermických teplôt. Rovnako ako v prípade roviny 009 aj tu je veľkosť kryštálov ovplyvnená prítomnosťou línie belitu.

Z grafov na obr. 32, 33, 34 a 35 môžeme teda usudzovať, že trend v raste veľkosti kryštálov je vo všetkých zvolených rovinách veľmi podobný. K najvýraznejším zmenám v kryštalinite v týchto rovinách dochádza do 2 hodín izotermickej výdrže kedy sa štruktúra alitu ešte stále formuje.

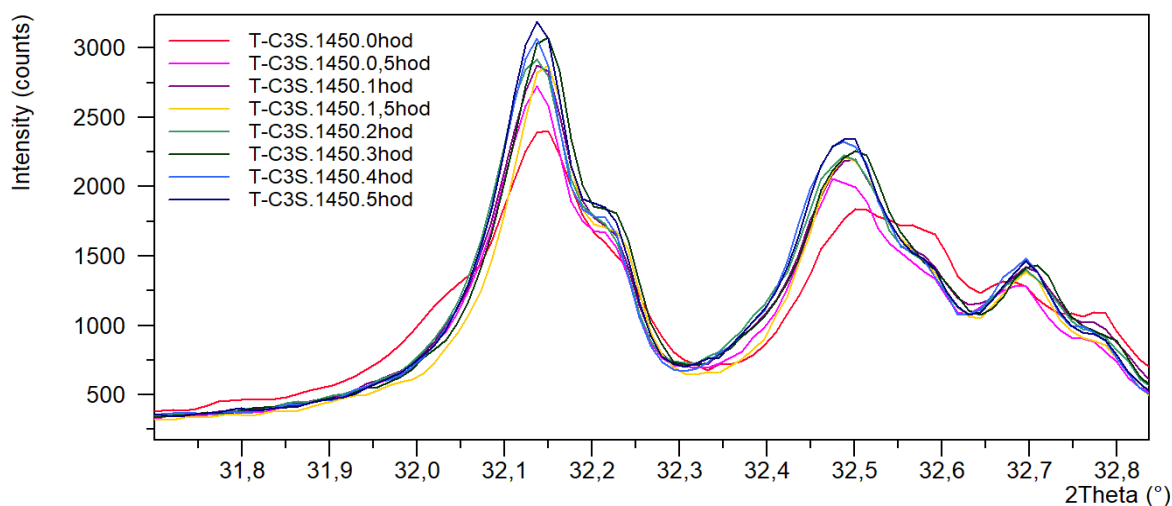
5.2.3 Optimalizácia páliaceho režimu triklinického alitu

Na základe dosiahnutých výsledkov, z ktorých vyplýva, že k najväčším zmenám vo veľkosti kryštálov dochádza do 2 hodín izotermickej výdrže a pri teplote medzi 1400 a 1500 °C bola pre voľbu najvhodnejšieho páliaceho režimu pre triklinický alit vybraná teplota 1450 °C, u ktorej bola škála izotermických výdrží doplnená o ďalšie dve výdrže, a to 0,5 a 1,5 hod.

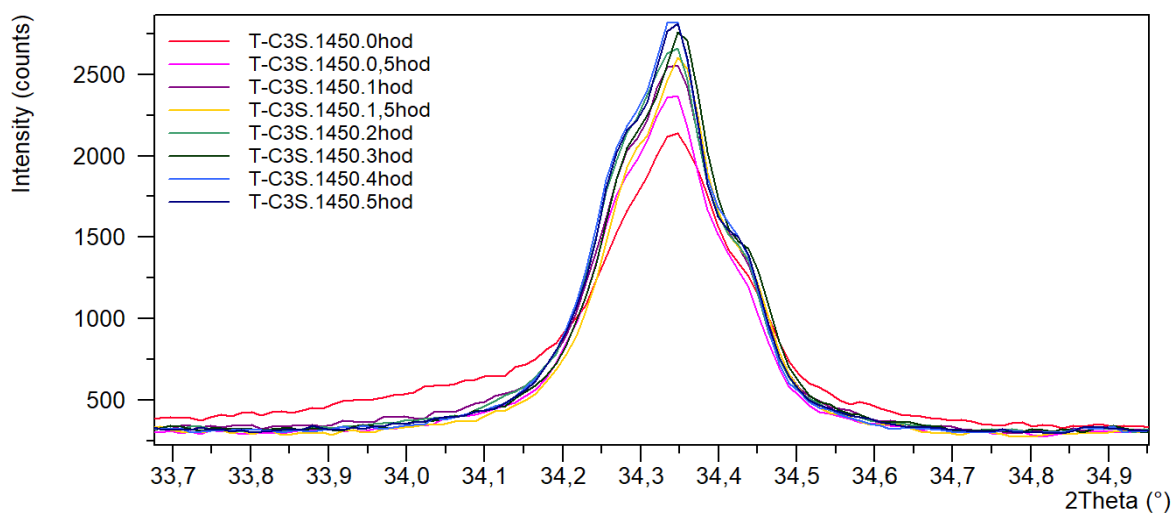


Obr. 36 : Difraktogramy triklinického alitu pri teplote výpalu 1450 °C a izotermických výdržiach (A-alit triklinický, B-belit, L-vápno, P-portlandit)

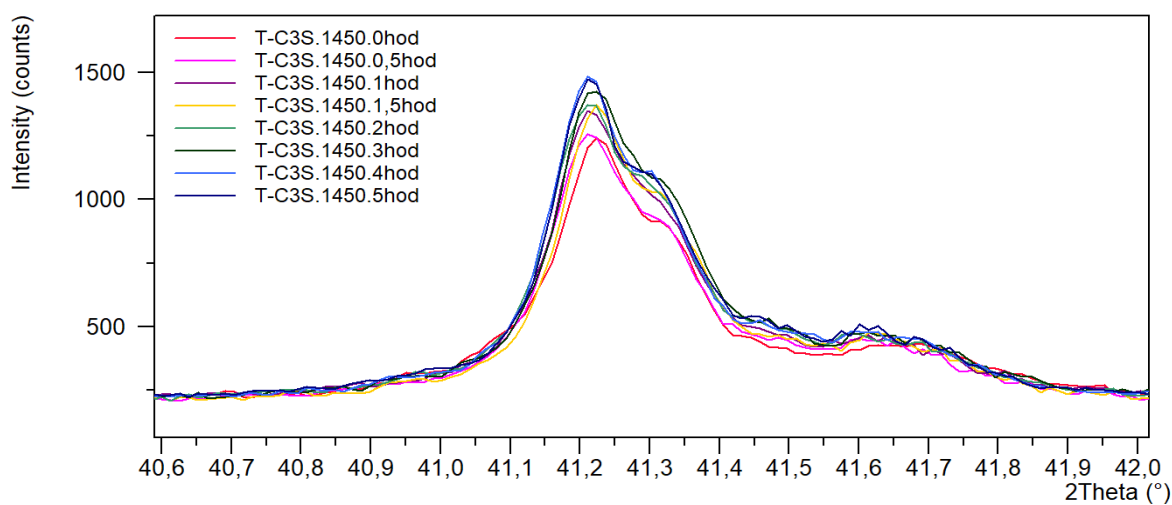
Ako je vidieť z difrakčného záznamu na obr. 36, 1,5 hodiny izotermickej výdrže je dostačujúca na získanie čistej fázy triklinického alitu, čím sa nám podarila znížiť izotermická výdrž o 30 minút oproti pôvodným 2 hodinám.



Obr. 37 : Vplyv izotermickej výdrže pri teplote výpalu 1450 °C v rovine 009

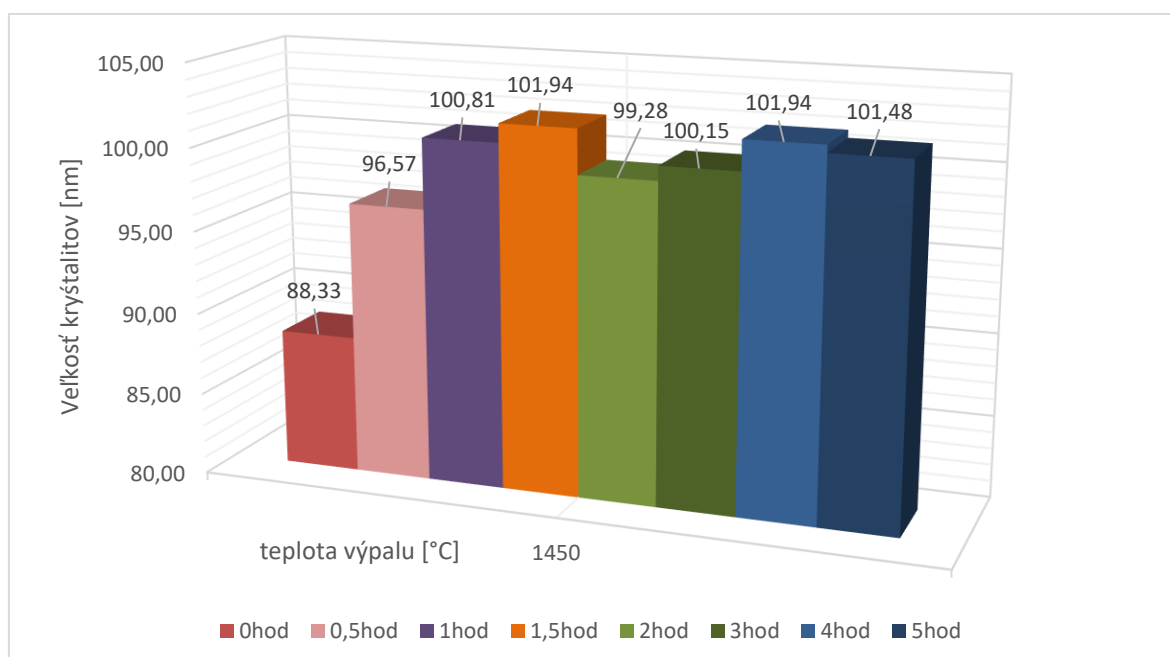


Obr. 38 : Vplyv izotermickej výdrže pri teplote výpalu 1450 °C v rovine 4-45



Obr. 39 : Vplyv izotermickej výdrže pri teplote výpalu 1450 °C v rovine 048

Vplyv izotermickej výdrže pri teplote výpalu 1450 °C sa prejavil vo všetkých 3 zvolených difrakčných líniiach rovnako. Z difrakčných záznamov vidíme, že s rastúcou izotermickou výdržou sa mení tvar difrakčných línii, sú užšie a širšie, čo znamená že veľkosť kryštálov rastie s rastúcou izotermickou výdržou pri rovnakej páliacej teplote, čo potvrdzuje aj nasledovný graf závislosti veľkosti kryštálov od izotermickej výdrže pri teplote 1450 °C. Prehľad nameraných hodnôt, hodnôt po odčítaní prístrojového rozšírenia a výsledných hodnôt veľkosti kryštálov je uvedený v prílohe v protokole 5.

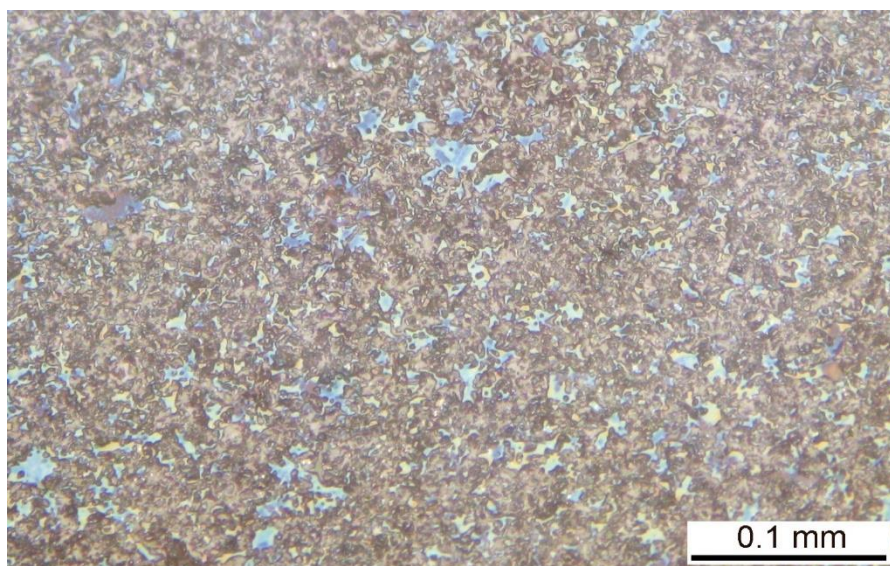


Obr. 40 : Graf. znázornenie vplyvu izotermickej výdrže pri teplote 1450 °C na veľkosť kryštálov v rovine 048

Z grafu na obr. 40 pozorujeme, že veľkosť kryštálov narastá pri teplote 1450 °C do izotermickej výdrže 1,5 hodiny plynule v rozsahu 88 až 101 nm. S vyššou výdržou môžeme považovať zmenu vo veľkosti kryštálov za takmer nemennú, veľkosť kryštálov sa pohybuje okolo 100 nm. Tento trend sa opakuje vo všetkých zvolených rovinách.

5.2.4 Vyhodnotenie tvaru zŕn

Tvar zŕn sa vyhodnocoval prostredníctvom optickej mikroskopie. Na obr. 41 je priložená snímka triklinického alitu pripraveného pri teplote 1450 °C s 1,5 hodinovou izotermickou výdržou.

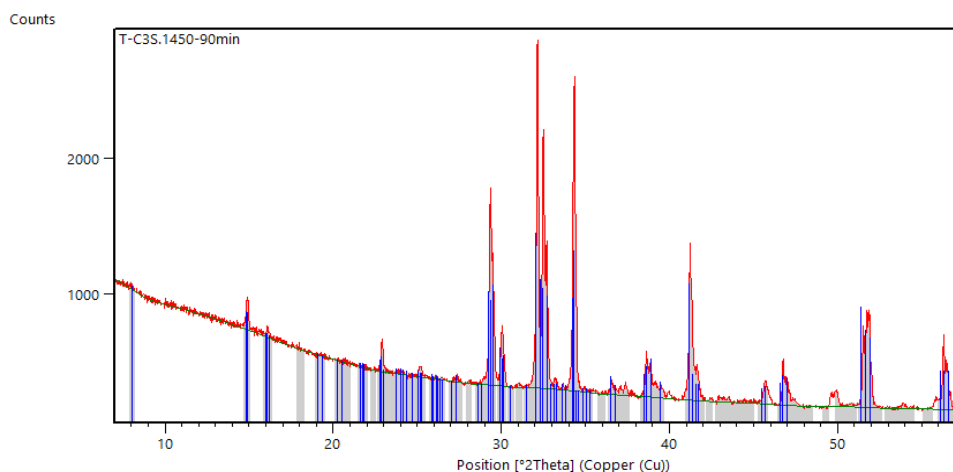


Obr. 41: Snímka z optického mikroskopu triklinického alitu

Zo snímky optickej mikroskopie triklinického alitu nie je možné určiť tvar zŕn. Štruktúra tohoto materiálu je veľmi jemnozrnná. Na rozdiel od monoklinickej fázy alitu, kde sa vyskytujú minoritné oxidy Al_2O_3 a Fe_2O_3 pôsobiace ako tavivá zlepšujúce vykryštalizovanie materiálu, v prípade triklinického alitu sa jedná o čistú fázu, u ktorej nedochádza k tvorbe tak výrazných kryštálov ako v prípade alitu monoklinického.

5.2.5 Vyhodnotenie sklonu k prednostnej orientácii

Vyhodnotenie sklonu materiálu k prednostnej orientácii bolo uskutočnené preložením nameraných hodnôt difrakčným záznamom uvedeným v karte pdf 00-031-0301. Proporcie píkov v tejto karte odpovedajú proporciám píkov trilineického alitu M3. Na obr. 42 je uvedený difraktogram sklonu materiálu k prednostnej orientácii triklinického alitu.



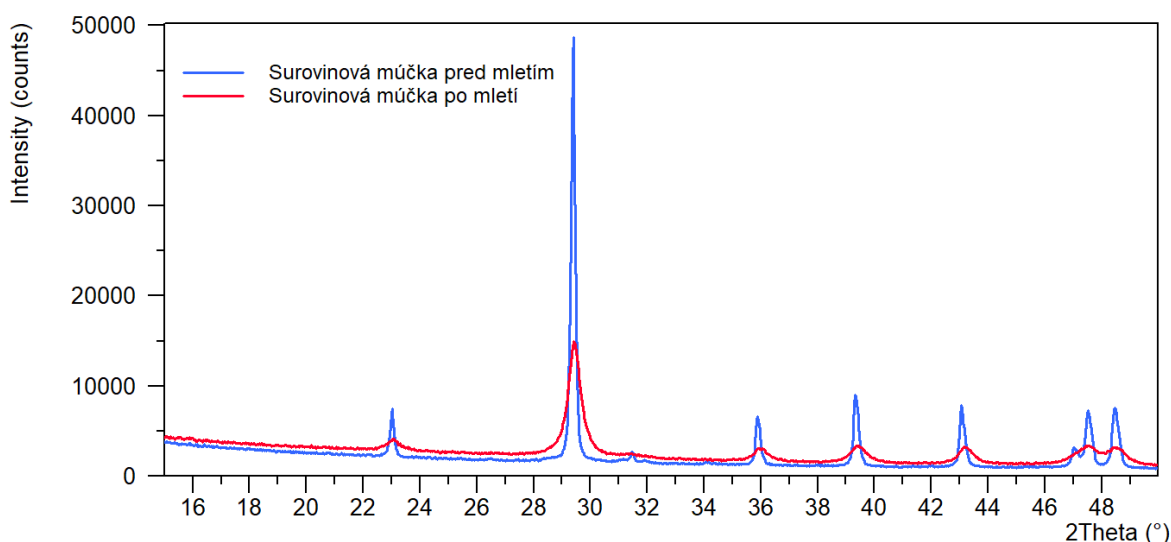
Obr. 42 : Difraktogram sklonu materiálu k prednostnej orientácii

5.3 Etapa č. 3

Etapa č. 3 sa venuje novej technológii použitej v procese homogenizácie pri príprave triklinického alitu. Bol použitý vysoko-kinetický rotorový guľový laboratórny mlyn SIMOLOYER CM01 od výrobcu Zoz GmbH. . Jedná sa o veľmi agresívny laboratórny mlyn, u ktorého malo mletie výrazný dopad na surovinovú múčku

5.3.1 Vyhodnotenie výsledkov XRD-analýzy

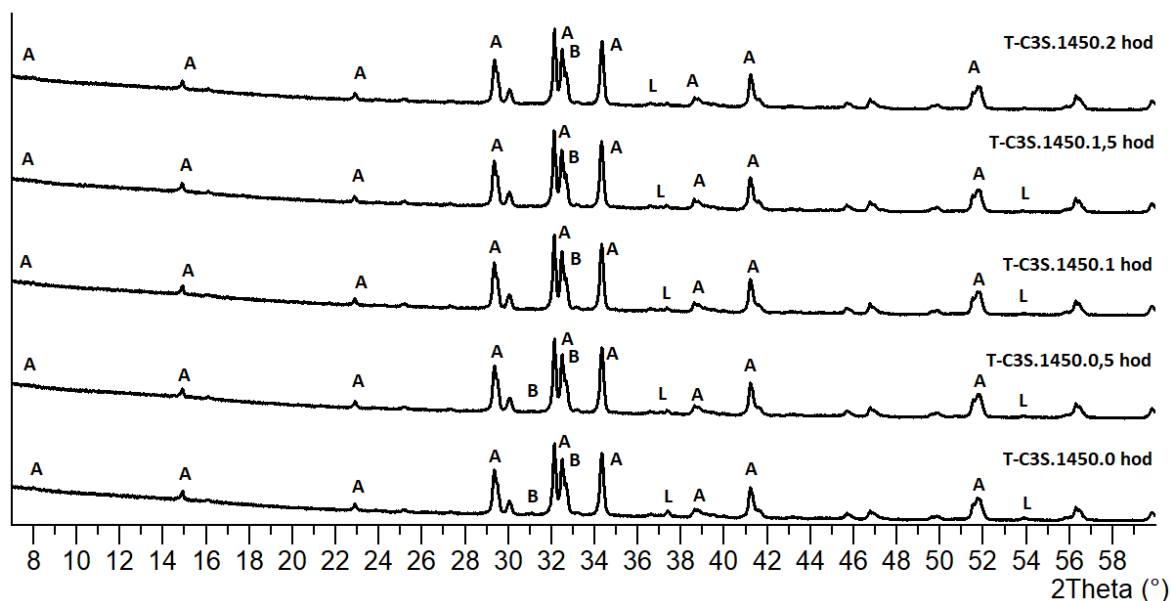
Zmes surovín homogenizovaná v laboratórnom mlyne SIMOLOYER CM01 od spoločnosti Zoz GmbH na prípravu triklinického alitu bola vypálená na teplotu 1450 °C pri izotermických výdržiach 0; 0,5; 1; 1,5 a 2 hod. Mletie v tomto type laboratórneho mlyna malo výrazný dopad na surovinovú múčku, čo potvrdzuje porovnanie difrakčných záznamov surovinovej múčky pred a po mletí v mlyne SIMOLOYER CM01.



Obr. 43 : Porovnanie difrakčných záznamov surovinovej múčky pred a po mletí v SIMOLOYER CM01

Z difrakčného záznamu vidíme, že mletím v laboratórnom mlyne SIMOLOYER CM01 došlo k výraznej amorfizácii surovinovej múčky.

Kontrola kvality mineralogického zloženia po výpale bola uskutočnená prostredníctvom XRD- analýzy viz obr. 44.

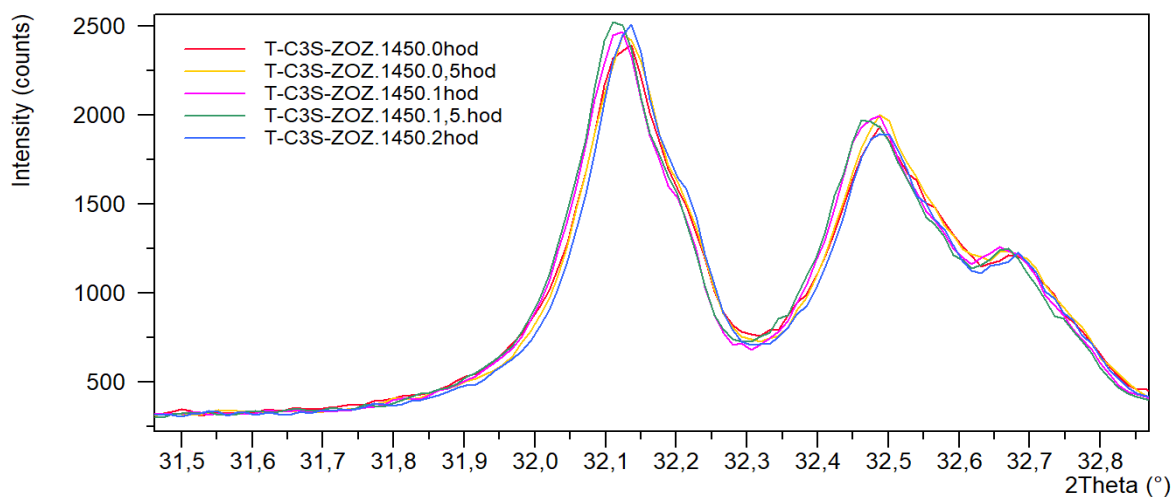


Obr. 44 : Difraktogramy triklinického alitu – Zoz pri teplote výpalu 1450 °C a izotermických výdržiach (A-alit triklinický, B-belit, L-vápno)

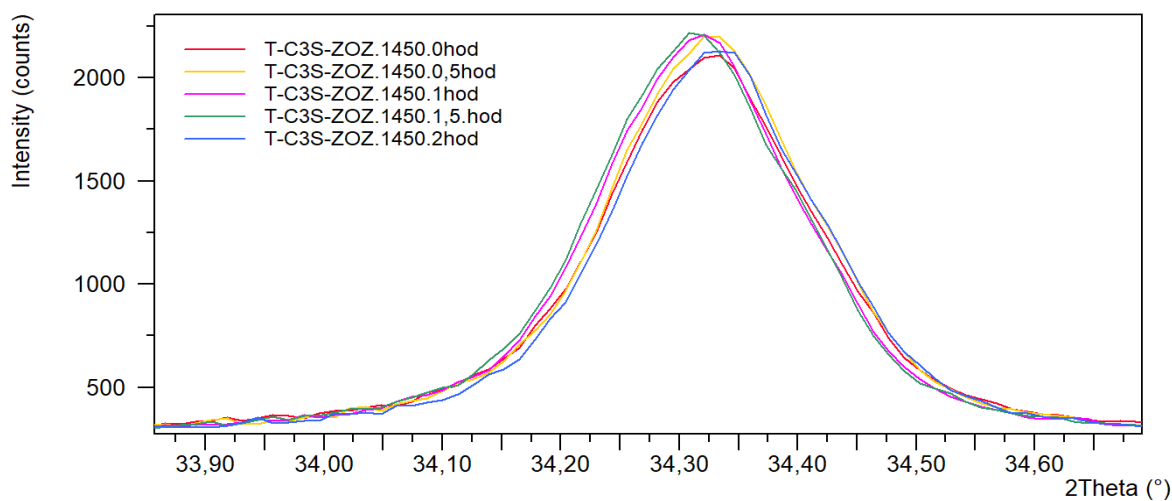
Okrem hlavného identifikovaného minerálu triklinického alitu identifikujeme na všetkých difrakčných záznamoch aj minoritné fáze belitu (karta pdf 01-086-0398) a voľného vápna (karta pdf 01-077-2376).

5.3.2 Vyhodnotenie vplyvu páliaceho režimu na veľkosť kryštálov

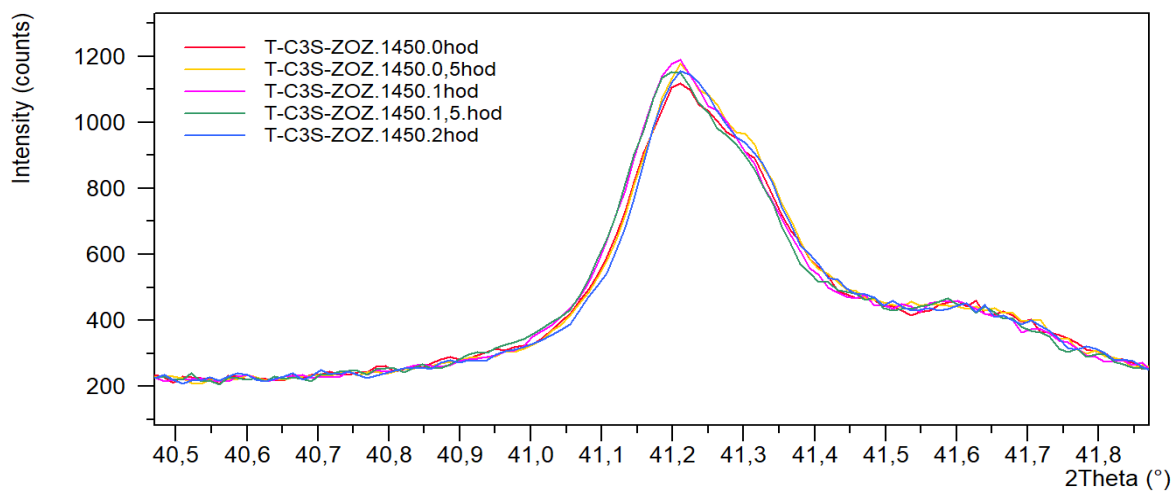
Boli opäť vybrané 3 kryštalografické roviny, ktoré jednoznačne kopírujú hlavné kryštalografické smery, a ktoré sa zároveň prejavujú v difrakčnom zázname výraznými a izolovanými píkmi. Jedná sa o rovnaké difrakčné línie ako v prípade triklinického alitu pripraveného homogenizáciou surovín v planetovom mlyne PULVERISETTE 6, ktoré sú určené Millerovými indexami „hkl“ : 009, 4-45, 048, a ktoré sa v difrakčnom zázname prejavujú píkmi na uhloch 2θ : 32,066 °, 34,291°, 41,148 °. Vývoj veľkosti kryštálov v jednotlivých kryštalografických rovinách je uvedený na difrakčných záznamoch na obr. 45, 46, 47, ktorý je doplnený grafom závislosti veľkosti kryštálov od izotermickej výdrže pri teplote výpalu 1450 °C v rovine 048.



Obr. 45 : Vplyv izotermickej výdrže triklinického alitu – Zoz pri teplote výpalu 1450 °C v rovine 009

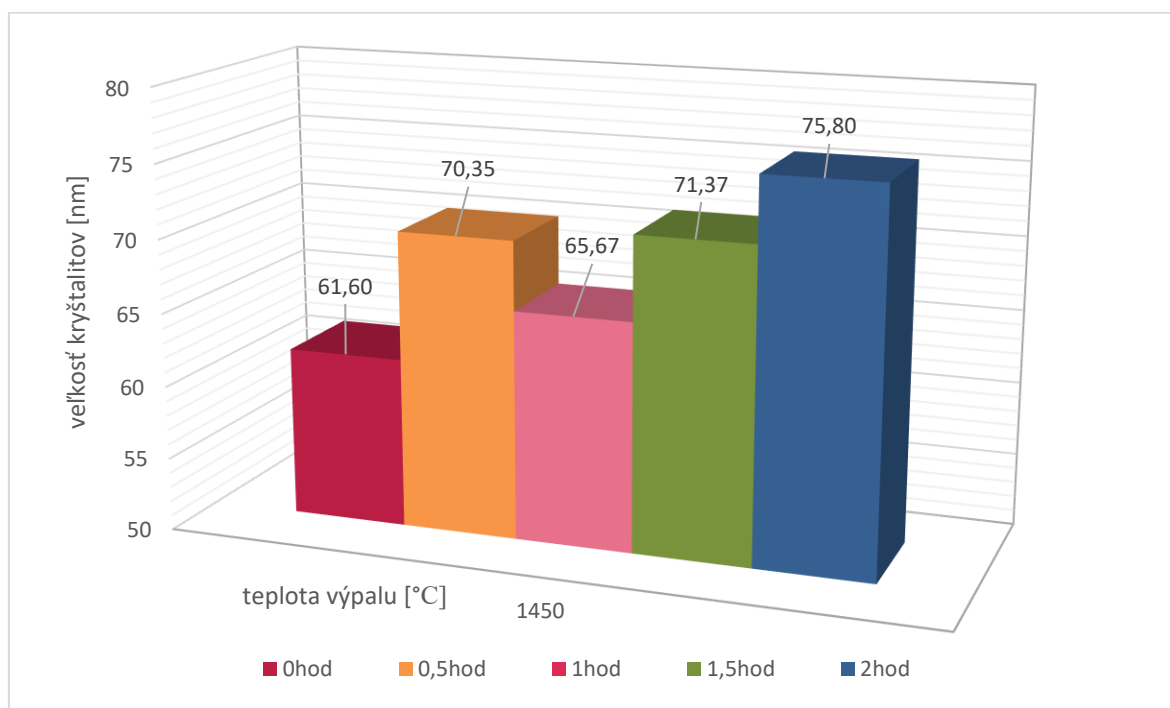


Obr. 46 : Vplyv izotermickej výdrže triklinického alitu – Zoz pri teplote výpalu 1450 °C v rovine 4-45



Obr. 47 : Vplyv izotermickej výdrže triklinického alitu – Zoz pri teplote výpalu 1450 °C v rovine 048

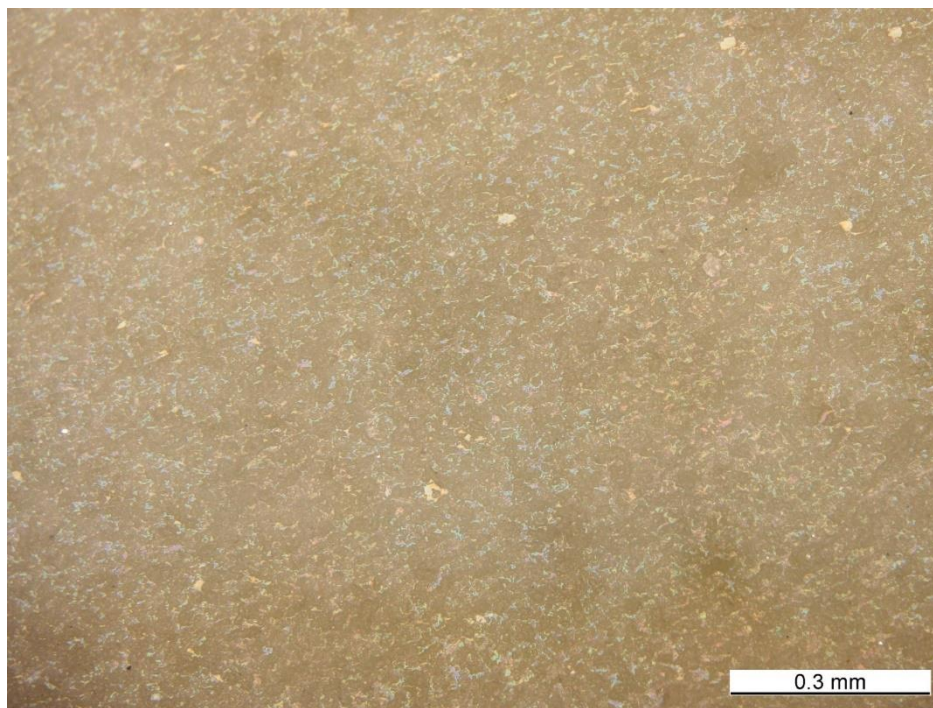
Trend vo vývoji veľkosti kryštálov je vo všetkých troch rovinách veľmi pozvoľný. K nárastu vo veľkosti kryštálov došlo do izotermickej výdrže 0,5 hodín kedy veľkosť kryštálov stúpala z 61 nm na 70 nm. S rastúcou izotermicou výdržou sa už veľkosť kryštálov podstatne nemení, pohybuje sa okolo hodnoty 70 nm, čo potvrdzuje nasledovný graf. Prehľad nameraných hodnôt, hodnôt po odčítaní prístrojového rozšírenia a výsledných hodnôt veľkosti kryštálov je uvedený v prílohe v protokole 6.



Obr. 48 : Graf. znázornenie vplyvu izotermickej výdrže pri teplote 1450 °C na veľkosť kryštálov v rovine 048 triklinického alitu – ZOZ

5.3.3 Vyhodnotenie tvaru zŕn

Tvar zŕn sa vyhodnocoval prostredníctvom optickej mikroskopie. Na obr. 49 je priložená snímka triklinického alitu pripraveného intenzívnym mletím v laboratórnom mlyne SIMOLOYER CM01 a vypáleného pri teplote 1450 °C s 2 hodinovou izotermickou výdržou.



Obr. 49 : Snímka z optického mikroskopu triklinického alitu pripraveného homogenizáciou v mlyne SIMOLOYER CM01

Zo snímky optického mikroskopu triklinického alitu pripraveného intenzívnym mletím v laboratórnom mlyne SIMOLOYER CM01 nie je možné vyhodnotiť tvar zŕn. Ako je vidieť zo snímky, týmto spôsobom pripravený slinok triklinického alitu je veľmi pórovitý. Obrovské množstvo prítomných pórov môže byť dôsledkom intenzívneho a dlhého mletia surovinovej múčky nasucho v prítomnosti vzduchu a kratším mletím surovinovej múčky v prítomnosti vody v mlecej kapsule laboratórneho mlyna.

6 Diskusia výsledkov

6.1 Etapa č. 1

Prvá časť etapy č. 1 sa venovala príprave monoklinických polymorfov alitu. Návrh surovinovej múčky vychádzal z 2 metód, a to Courtial-Noirfontaine a Staněk. Príprava monoklinických alitov zo surovinových múčok vychádzala z metódy Wesselský-Jensen. Zo 4 zmesí surovinovej múčky sa na základe výsledkov XRD-analýzy po 2. výpale, ktorá ukázala absenciu rozlišovacieho píku pre triklinický alit na uhle $8,017^\circ$ podarilo pripraviť monoklinické polymorfy alitu. U zmesí, ktoré vychádzali z článku Staněk XRD-analýza ukázala prítomnosť ďalších dvoch minerálov, a to belitu a vápna. U zmesí, ktoré vychádzali z článku Courtial-Noirfontaine boli identifikované iba monoklinické fázy alitu. Porovnaním tvaru píkov nami pripravených polymorfov alitu M1 a M3 na uhloch $2\theta : 31-33^\circ$ a $51-53^\circ$ s píkmi rentgenových difraktogramov uvedených v článku Staněk sme získali kvalitný polymorf M3 získaný zo zmesi M3-CN, ktorého píky dokonale kopírovali tvar píkov uvedených v tejto literatúre. M1-CN sa javí ako polymorf M3. Zloženie surovinovej zmesi M3-CN vychádzajúce z metódy Courtial-Noirfontaine pri použití upraveného postupu Wesselský-Jensen viedlo k príprave kvalitného monoklinického alitu M3. Zo zmesí vychádzajúcich z článku Staněk, sa nepodarilo pripraviť monoklinický polymorf alitu M1, polymorf M3 je nedostačujúcej kvality, pretože na difrakčnom zázname bol identifikovaný belit aj vápno. Dôvodom, že z metódy Staněk sa nepodarilo pripraviť monoklinické polymorfy alitu rovnakej kvality ako v prípade druhej použitej metódy môže byť zloženie surovinovej, v ktorej sa neobjavujú oxidy Al_2O_3 a Fe_2O_3 (ako tomu je u Courtial-Noirfontaine), ktoré podporujú tvorbu taveniny, a tým uľahčujú kryštalizáciu materiálu. U všetkých difrakčných záznamoch bolo pozorované mierne posunutie difrakčných línii smerom doprava, čo môže byť spôsobené výškovou chybou pri príprave vzorky pre XRD-analýzu. Možno teda konštatovať, že v prvej časti etapy č. 1 sa podarilo pripraviť kvalitný polymorf M3, zatiaľ čo polymorf M1 sa nepodarilo pripraviť vôbec.

Druhá časť etapy č. 1 sa venovala optimalizácii prípravy polymorfu M3. Cieľom tejto etapy bolo nájsť technologicky najjednoduchšiu metódu prípravy, ktorá by zároveň viedla k produkcii alitu rovnakej, prípadne vyššej kvality. Snahou bolo zintenzívniť mletie surovinovej múčky, a tým skrátiť režim výpalu z 2 krokov na 1, a zároveň nájsť iný postup prípravy vsádzky ako je lisovanie peliet, ktorý je používaný v dostupnej literatúre. Na základe výsledkov XRD-analýzy môžeme konštatovať nasledujúce fakty.

Predĺžením doby mletia surovinovej múčky z 15 minút na 30 minút s jednokrokovým výpalom viedlo k získaniu monoklinického alitu M3 rovnakej kvality ako pri 15 minútovom mletí surovinovej múčky a dvojkrokovom výpale ako tomu bolo v prvej časti etapy 1. Surovinová múčka mletá 30 minút v prítomnosti vody v planetovom mlyne PULVERISSETE 6 má po vysušení sklon vytvárať pevné zbalky, bez nutnosti prídavku akéhokoľvek spojiva, a zároveň vedie k tvorbe veľmi kvalitného materiálu. Jedná sa o veľmi jednoduchú metódu s výborným výsledkom z hľadiska dosiahnutej kvality. Príprava vsádzky dusaním materiálu je z hľadiska prípravy pracnejšia s mierne horším výsledkom z hľadiska kvality materiálu v porovnaní so zbalkami. Vsádzka pripravená lisovaním peliet za vysokého tlaku nepriniesla v prípade vzorky alitu M3 vypálenej z múčky, ktorá bola pripravená intenzívnym mletím žiadnu významnú kvalitatívnu zmenu v zložení produktu oproti produktom, ktoré boli vypálené zo vsádzky pripravenej dusaním materiálu alebo zo samovoľne vzniknutých zbalkov surovinovej zmesi, pričom sa jedná o technologický najnáročnejšiu metódu.

Z toho vyplýva, že v našom prípade stačilo na prípravu kvalitného polymorfu M3 intenzívne pomlieť vhodnú skladbu surovinovej múčky v prítomnosti vody v planetovom mlyne PULVERISSETE 6 po dobu 30 minút, a po vysušení samovoľne vzniknuté zbalky o priemere 10 mm vypáliť v jednom kroku výpalu.

Kvalitu pripraveného monoklinického alitu M3 potvrdila aj **snímka z optického mikroskopu**, ktorá ukázala, že veľkosť kryštálu alitu M3 sa blíži k hodnote 100 μm , čím môžeme tento kryštál považovať takmer za monokryštál.

Hodnotený bol takisto sklon k prednostnej orientácii a vzniku textúry monoklinického polymorfu alitu M3 pri výrobe vzorky pre XRD-analýzu. Na základe dosiahnutých výsledkov sme zistili, že táto modifikácia pri zadnom plnení materiálu do kyvety na XRD-analýzu používanom v našom laboratóriu nemá významný sklon k prednostnej orientácii, pretože po preložení vzorovej karty pdf 00-042-0551 proporcie píkovej odpovedali proporciám nami nameraných píkovej.

6.2 Etapa č. 2

Etapa č. 2 sa venovala **príprave triklinického alitu**, a zároveň sledovala vplyv teploty výpalu a izotermickej výdrže na proces kryštalizácie. Na základe výsledkov XRD-analýzy boli na difrakčných záznamoch triklinického alitu do teploty 1400 °C v celom rozsahu izotermických výdrží okrem alitu identifikované aj ďalšie minerály, a to belit, vápno a portlandit. Prítomnosť portlanditu je dôsledkom hydratácie vápna obsiahnutého vo vzorke pri čakaní vzorky v stroji na XRD-analýzu. Pri teplote 1450 °C sme získali čistú fázu alitu po 2 hodinách výdrže, pri teplotách 1500 a 1550 °C už pri výdrži 1 hodina a pri teplote 1600 °C sme čistú fázu alitu získali dokonca pri nulovej izotermickej výdrži.

Pre **vyhodnotenie vplyvu páliaceho režimu na kryštalizáciu triklinického alitu**, bola z dôvodu zložitosti triklinickej štruktúry, obtiažnej fitovateľnosti a výrazných prekrytí pík v jednotlivých rovinách najmä s líniami belitu zvolená najjednoduchšia metóda využívajúca výpočet veľkosti kryštálov pomocou Scherrerovej rovnice s odčítaním prístrojového rozšírenia. Veľkosť kryštálov sa vyhodnocovala na zvolených difrakčných líniah na vhodne vybraných kryštalografických rovinách, ktoré mali hlavný kryštalografický smer, u ktorých nebol problém nafiťovať ich, boli dostatočne vysoké, mali málo prekrytia s inými difrakčnými líniami, a zároveň pokrývali nami zvolené smery rovín. Boli vybrané 3 výrazné kryštalografické roviny určené Millerovými indexami „hkl“ : 009, 4-45, 048, ktoré sa na difrakčnom zázname prejavovali píkmi na uhloch 2θ : 32,066 °, 34,291 °, 41,148 °.

Všeobecne možno tvrdiť, že k najvýraznejším zmenám vo veľkosti kryštálov dochádzalo do 2 hodín izotermickej výdrže v rámci celej teplotnej škály, a to vo všetkých rovinách. Nad 2 hodiny izotermickej výdrže sa veľkosť kryštálov už významne nemenila. V rovine 009 bol zaznamenaný pri izotermickej výdrži 0 hodín pri všetkých teplotách najvýraznejší plynulý nárast vo veľkosti kryštálov v rozsahu 44 až 79 nm. Pri výdrži 1 hodina veľkosť kryštálov stúpala do teploty 1450 °C. Od 2 hodín výdrže sa u všetkých teplôt veľkosť kryštálov pohybovala približne konštantne, a to okolo hodnoty 100 nm. V rovine 4-45 sme pozorovali rovnako ako u predchádzajúcej roviny 009 pri izotermickej výdrži 0 hodín do teploty 1550 °C plynulý nárast vo veľkosti kryštálov v rozmedzí 33 až 51 nm. Od izotermickej výdrže 1 hodina sa veľkosť kryštálov pohybovala konštantne okolo hodnoty 50nm, a to v rámci všetkých teplôt výpalu a izotermických výdrží. Veľkosť kryštálov v tejto rovine je nižšia.

V prípade roviny 4-45 sa jedná o jediná čistú líniu, kde nehrozí prekrytie s belitom, čomu odpovedajú aj dosiahnuté výsledky veľkosti kryštálov, ktoré nebolo nutné žiadnym spôsobom upravovať, a ktoré slúžili pre korekciu výrazne odchýlených hodnôt veľkosti kryštálov u ostatných dvoch línií. V rovine 048 je trend zmeny veľkosti kryštálov podobný. Pri izotermickej výdrži 0 hodín je viditeľný plynulý nárast veľkosti kryštálov od 81 do 90 nm do teploty 1500 °C. Od výdrže 1 hodina sa veľkosť kryštálov pohybuje opäť konštantne okolo hodnoty 100 nm v celej škále teplôt a izotermických výdrží.

Rovnako ako v prípade roviny 009 aj tu je veľkosť kryštálov ovplyvnená prítomnosťou línie belitu. Môžeme teda konštatovať, že v rámci vplyvu teploty výpalu a izotermickej výdrže na kryštalizačný proces triklinického alitu je najzásadnejšia prvá maximálne druhá hodina páliaceho režimu, kedy dochádza k najvýraznejším zmenám v kryštalinite, a to v rámci všetkých nami zvolených kryštalografických rovín. Po 2 hodinách dochádza k ustáleniu veľkosti kryštálov, ktorá sa pohybuje v prípade rovín 009 a 048 ovplyvnených prítomnou líniou belitu približne okolo hodnoty 100 nm, v prípade čistej línie 4-45 je veľkosť kryštálov približne 50 nm. Hodnota veľkosti kryštálu 100 nm je hodnota na hranici limitu použiteľnosti metódy, je teda nutné brať do úvahy, že veľkosť kryštálov môže nadobúdať aj vyšších hodnôt ako je 100 nm.

Z hľadiska použitých teplôt, teplota 1450 °C bola dostačujúca na plné vykryštalizovanie materiálu, preto nebolo nutné použiť vyššiu teplotu. Na základe dosiahnutých výsledkov bola pri teplote výpalu **1450 °C** škála izotermických výdrží doplnená o dve kratšie výdrže a to 0,5 a 1,5 hodín. Výsledky XRD-analýzy preukázali, že 1,5 hodinová výdrž je postačujúca na získanie čistej fázy triklinického alitu, čím sa znížila doba výpalu z pôvodných 2 hodín na 1,5 hodiny. Aj v tomto prípade sa potvrdilo, že k výrazným zmenám vo veľkosti kryštálov došlo do 1,5 hodiny, kde veľkosť kryštálov plynule stúpala z 88 na 101 nm a s rastúcou výdržou sa na tejto hodnote zastavila.

Zo snímky **optickej mikroskopie** triklinického alitu pripraveného intenzívnym mletím a výpalom pri teplote 1450 °C s izotermickou výdržou 1,5 hodiny nebolo možné určiť tvar zŕn. Slinok triklinického alitu bol veľmi jemnozrný a výrazne sa odlišoval od slinku monoklinického alitu M3 pripraveného v etape č.1. Dôvodom absencie výrazných kryštálov, ktoré sú prítomné v slinku monoklinického alitu, môže byť to, že v prípade triklinického alitu sa jedná o čistú fázu bez prítomných oxidov podporujúcich tvorbu taveniny, a tým lepšiu kryštalizáciu materiálu.

Na základe dosiahnutých výsledkov možno povedať, že aj v prípade triklinickej štruktúry alitu, nemá táto štruktúra sklon k prednostnej orientácii. Po preložení vzorovej karty pdf 00-031-0301 proporcie píkov odpovedali proporciám nami nameraných píkov. Neprejavila sa žiadna disproporcia v ľubovoľnom kryštalografickom smere, a preto možno konštatovať, že táto štruktúra nemá sklon k štiepeniu sa v prednostnej rovine.

6.3 Etapa č. 3

Etapa č. 3 sa venovala novej technológii použitej v procese homogenizácie surovinovej múčky na prípravu triklinického alitu a skúmala jej dopad na kryštalizačný proces, ktorý sa opäť posudzoval na základe zmeny veľkosti kryštálov s využitím Scherrerovej metódy. Bol použitý vysoko-kinetický rotorový guľový laboratórny mlyn SIMOLOYER CM01 od výrobcu Zoz GmbH používaný na prípravu materiálov o veľkosti častíc 0,1 μm , ktorý v našom prípade mal drastický dopad na surovinovú múčku. K výpalu bola použitá optimalizovaná metóda z etapy č. 2, čiže teplota 1450 °C s izotermickou výdržou 2 hodiny. Z výsledkov XRD-analýzy surovinovej múčky pred a po mletí je vidieť, že došlo k amorfizácii, čo však nezlepšilo proces kryštalizácie triklinického alitu, keďže na všetkých difraktogramoch do 2 hodín výdrže identifikujeme okrem alitu aj reziduá belitu a voľného vápna.

Veľkosť kryštálov sa vyhodnocovala na rovnakých kryštalografických rovinách ako v predchádzajúcej etape 009, 4-45 a 048. Trend vo vývoji veľkosti kryštálov bol vo všetkých troch rovinách veľmi pozvoľný. K nárastu vo veľkosti kryštálov došlo do izotermickej výdrže 0,5 hodín kedy veľkosť kryštálov stúpala z 61 nm na 70 nm a s rastúcou izotermickou výdržou sa už veľkosť kryštálov podstatne nemenila, pohybovala sa okolo hodnoty 70 nm.

Zaujímavá bola v tomto prípade výrazná porozita materiálu. Zo snímky optického mikroskopu triklinického alitu pripraveného intenzívnym mletím v laboratórnom mlyne SIMOLOYER CM01 nebolo možné vyhodnotiť tvar zŕn, pretože týmto spôsobom pripravený slinok triklinického alitu bol extrémne pórovitý.

7 Záver

V tejto diplomovej práci boli stanovené 2 hlavné ciele. Prvým cieľom bolo laboratórne pripraviť a optimalizovať prípravu rôznych polymorfov alitu a druhým cieľom bolo analyzovať vlastnosti pripravených polymorfov dostupnými analytickými metódami a pomocou XRD-analýzy vyhodnotiť zmeny v kryštalinite. Stanovené ciele boli splnené.

V prvej etape, ktorá sa venovala príprave monoklinických polymorfov alitu M1 a M3 sa podarilo synteticky pripraviť kvalitný polymorf M3. Polymorf M1 sa z časových dôvodov pripraviť nepodarilo. V rámci optimalizácie prípravy M3 sa podarilo intenzívnejším mletím surovinovej múčky pri jednoduchom a nenáročnom technologickom postupe tvorby vsádzky zo samovoľne vznikajúcich zbalkov z vysušenej zmesi surovín skrátiť páliaci režim na jeden krok a pripraviť rovnako kvalitný monoklinický alit M3.

Druhá etapa sa venovala príprave triklinického alitu a sledovala vplyv teploty výpalu a izotermickej výdrže na kryštalizačný proces alitu. Optimalizovanou metódou sa nám podarilo opäť intenzívnym mletím surovinovej múčky, jednoduchou prípravou vsádzky bez lisovania peliet s využitím samovoľne vznikajúcich zbalkov pri teplote 1450 °C eventuálne 1500 °C s izotermicou výdržou do 2 hodín pripraviť veľmi kvalitný triklinický alit. Zaujímavým poznatkom v tejto etape bol vývoj vo veľkosti kryštálov, ktorý sa výrazne menil iba do izotermickej výdrže 2 hodiny, nad touto výdržou sa veľkosť kryštálov výrazne nemenila.

Tretia etapa predstavovala vstupnú štúdiu, v ktorej bola uskutočnená kvalitatívne odlišná technológia mletia surovinovej múčky na prípravu triklinického alitu, a to prostredníctvom laboratórneho mlyna SIMOLOYER CM01. Potvrdilo sa, že tento mlyn melie veľmi efektívne, čoho výsledkom bola výrazná amorfizácia surovinovej múčky, no predpoklad väčšej reaktívnosti v rámci syntézy sa nepotvrdil. Zaujímavým poznatkom v tejto etape bola výrazná porozita pripraveného triklinického alitu. Trend vo vývoji veľkosti kryštálov bol pozvoľný a obdobný ako u triklinického alitu pripraveného v etape č. 2.

V ďalších fázach výskumu doporučujem upriamiť pozornosť na prípravu monoklinického alitu M1. Na základe nami dosiahnutých výsledkov vidíme potenciál dopracovať optimalizovanú metódu na prípravu polymorfov alitu až k príprave monokryštálov alitu.

Zdroje

- [1] Kotlík, P. : Stavební materiály historických objektů. 1 vyd. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Praha 1999. 28-31s. ISBN 80-7080-347-9
- [2] Briatka, P. : Cement - hydraulické spojivo. Stavebné materiály [online]. 2011, jún. [cit. 23.8.2017] Dostupné z : http://www.tsus.sk/o_tsus/publikacie/briatka_2011-22.pdf
- [3] Šauman, Z. : Maltoviny I. 1 vyd. Vysoké učení technické v Brně, Brno 1993. 69-74 s. ISBN 80-214-0509-0
- [4] Hlaváč, J. : Základy technologie silikátů. 1 vyd. SNTL, Praha 1981. 450-457 s. ISBN 04-826-81
- [5] TAYLOR, H. F. W. *Cement chemistry*. 2nd ed. London: T. Telford, 1997. ISBN 0727725920
- [6] ČSN EN 197-1 ed. 2: 2012. Cement – Část 1: Složení, specifikace a kritéria shody cementů pro obecné použití. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2012. 36 s
- [7] <https://www.cemnet.com/Articles/story/153986/new-clinkers.html>
- [8] Vavřín, F. : Maltoviny. 3 vyd. Vysoké učení technické v Brně, Brno 1987. 173-177 s. ISBN 55-601/1-87
- [9] Chatterjee, A. : High Belite Cements – Present Status and Future Technological Options: Part I. cement and Concrete research. 1996, vol. 26, no. 8, pp. 1213-1225
- [10] Maheswaran, S., Kalaiselvam, S., Karthikezan, S.K.S., Kokila, C., Palani, G.S. : β -Belite cements (β -dicalcium Silicate) obtained from calcined lime sludge and Silica fume. Cement and Concrete Composites. 2016, vol. 66, pp. 57-65
- [11] BIGARE, M., A. GUINIER, C. MAZIERES, M. REGOURD, N. YANNAQUIS, W. EYSBL, TH. HAHN a E. WOERMANN. Polymorphism of Tricalcium Silicate and Its Solid Solutions. Journal of the American Ceramic Society. 1967, 50(11), 609-619
- [12] DUNSTETTER, F., M.-N. DE NOIRFONTAINE a M. COURTIAL. Polymorphism of tricalcium silicate, the major compound of Portland cement clinker. Cement and Concrete Research. 2006, 36(1), 39-53
- [13] DE NOIRFONTAINE, M.-N., F. DUNSTETTER, M. COURTIAL, G. GASECKI a M. SIGNES-FREHEL. Polymorphism of tricalcium silicate, the major compound of Portland cement clinker. Cement and Concrete Research. 2006, 36(1), 54-64

- [14] CAMPBELL, Donald H. *Microscopical examination and interpretation of portland cement and clinker*. Skokie, Ill.: Construction Technology Laboratories, c1986. ISBN 0893120847
- [15] MAKI, I. a K. GOTO. Factors influencing the phase constitution of alite in portland cement clinker. *Cement and Concrete Research*. 1982, 12(3), 301-308
- [16] MAKI, I. a S. CHROMÝ. Microscopic study on the polymorphism of Ca_3SiO_5 . *Cement and Concrete Research*. 1978, 8(4), 407-414
- [17] MAKI, I. a K. KATO. Phase identification of alite in portland cement clinker. *Cement and Concrete Research*. 1982, 12(1), 93-100
- [18] STANĚK, T a P SULOVSÝ. The influence of the alite polymorphism on the strength of the Portland cement. *Cement and Concrete Research*. 2002, 32(7), 1169-1175
- [19] MAKI, I., K. FUKUDA, H. YOSHIDA a J. KUMAKI. Effect of MgO and SO_3 on the Impurity Concentration in Alite in Portland Cement Clinker. *Journal of the American Ceramic Society*. 1992, 75(11), 3163-3165
- [20] PTÁČEK, Luděk. *Nauka o materiálu I. 2.*, opr. a rozš. vyd. Brno: Akademické nakladatelství CERM, c2003. ISBN 80-720-4283-1
- [21] KRATOCHVÍL, Bohumil, Václav ŠVORČÍK a Dalibor VOJTĚCH. *Úvod do studia materiálů*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2005. ISBN 80-7080-568-4
- [22] LACH, Vladimír. *Mikrostruktura stavebních látek*. 2. vyd. Brno: Vysoké učení technické v Brně, 1991. ISBN 8021403098
- [23] ČÁPKOVÁ, Pavla. *RTG difrakce v materiálovém výzkumu*. Přírodovědecká fakulta Univerzity J.E. Purkyně V Ústí nad Labem, 2011
- [24] VŠIANSKÝ, D. *Stanovení velikosti krystalitů - metodika a aplikace v praxi* [online]. [cit.2017-11-13]. Dostupné z : <http://www.silis.cz/online/keramicky-zpravodaj-03-04-2013/index.html#/1/zoomed>. Keramický spravodaj
- [25] REICHL, Jaroslav a Martin VŠETIČKA. *Krystalické a amorfni látky*. ISSN Encyklopedie fyziky
- [26] KLUG, H.P., ALEXANDER, L.E. *X - Ray Diffraction Procedures: For Polycrystalline and Amorphous Materials*. P. 695
- [27] <http://peace-zone.webnode.sk/news/elektromagneticke-ziarenie>
- [28] ŠMEJKAL, Zdeněk. *Anorganické experimentální metody: Určeno pro posl. VŠCHT v Pardubicích*. Pardubice: Vysoká škola chemicko-technologická, 1991. Učební texty vysokých škol. ISBN 80-85113-32-5

- [29] LOUB, Josef. *Krystalová struktura, symetrie a rentgenová difrakce*. Praha: Státní pedagogické nakladatelství, 1987
- [30] ČÁPKOVÁ, Pavla. *RTG difrakcie v materiálovém výzkumu*. Přírodovědecká fakulta Univerzity J.E. Purkyně V Ústí nad Labem, 2011
- [31] KRAUS, I. Úvod do strukturní rentgenografie. Academia. Praha. 1985
- [32] VALVODA, V. POLCAROVÁ, M., LUKÁČ, P. *Základy strukturní analýzy*. Karolinum. Praha. 1992
- [33] MOORE, Duane Milton a Robert C. REYNOLDS. *X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals*. 2nd ed. Oxford: Oxford University Press, 1997. ISBN 0-19-508713-5
- [34] *Analýza kryštalických tenkých vrstiev pomocou difrakcie rentgenového žiarenia* [online]. [cit. 2017-11-13]. Dostupné z: www.slideserve.com
- [35] Bragg, W. L. (1913). The Diffraction of Short Electromagnetic Waves by a Crystal. *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 17, 43–57
- [36] *XRD Sustainable Engineering Research Cluster* [online]. [cit. 2017-11-13]. Dostupné z: <http://xrdsustainablecluster.blogspot.cz/p/introduction.html>
- [37] FILIP, J., PROCHÁZKA, R. (2010). Rentgenová prášková difrakce a fluorescenční spektroskopie.[online].2010.[cit.2017-11-13Dostupnéz: <https://fyzika.upol.cz/cs/system/files/download/vujtek/rcptm/xrd.pdf>
- [38] PECHARSKY, Vitalij K. a Peter Y. ZAVALIJ. *Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials*. 2nd ed. New York: Springer Science, 2009. ISBN 978-0-387-09578-3.
- [39] STUTZMAN, P., "Quantitative X-Ray Powder Diffraction Analysis of Portland Cements: Proficiency Testing for Laboratory Assessment," *Advances in Civil Engineering Materials*, Vol. 3, No. 1, 2014, pp. 122-141
- [40] *X-Ray Powder Diffraction* [online]. [cit. 2017-11-13]. Dostupné z: <https://pubs.usgs.gov/info/diffraction/html/>
- [41] BŘEZINA, František. *Stereochemie a některé fyzikálně chemické metody studia anorganických látek*. 3. upr. vyd. Olomouc: Vydavatelství Univerzity Palackého, 1994. ISBN 80-7067-380-X
- [42] HILL, R. J. a C. J. HOWARD. Quantitative phase analysis from neutron powder diffraction data using the Rietveld method. *Journal of Applied Crystallography*. 1987, 20(6), 467-474

- [43] Rentgenová difrakční analýza na práškových vzorcích, *CHEMPOINT: Vědci pro průmysl a praxi* [online]. [cit.2016-5-12].
Dostupné z : <http://www.chempoint.cz/rentgenova-difrakcni-analyza-na-praskovych-vzorcich>
- [44] HUŠÁK, M., ROHLÍČEK, J., ČEJKA, J., KRATOCHVÍL, B. (2007). *Řešení krystalové struktury z rtg práškových difrakčních dat : nesplnitelný sen nebo každodenní praxe?* [online]. [cit.2016-5-12].
Dostupné z : <http://docplayer.cz/1131337-Bulletin-asociace-ceskych-chemickych-spolecnosti-rocnik-38-cislo-4.html>
- [45] DANIŠ, S. Programy na rietveldovskou analýzu. Fullprof a GSAS. *Matematicko-fyzikální fakulta Univerzity Karlovy*
- [46] RIETVELD, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of Applied Crystallography*, 2(2), 65-71
- [47] LE SAOÛT, Gwenn, Vanessa KOCABA a Karen SCRIVENER. Application of the Rietveld method to the analysis of anhydrous cement. *Cement and Concrete Research*, 2011, 41(2), 133-148
- [48] WEIRICH, Th.E, M WINTERER, S SEIFRIED, H HAHN a H FUESS. Rietveld analysis of electron powder diffraction data from nanocrystalline anatase, TiO₂. *Ultramicroscopy*, 2000, 81(3-4), 263-270
- [49] Scherrer, P. (1918) Bestimmung der Grosse und der Inneren Struktur von Kolloidteilchen Mittels Rontgenstrahlen, *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften, Gottingen. Mathematisch-Physikalische Klasse*, 2, 98-100
- [50] PATTERSON, A. L. The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination. *Physical Review*, 1939, 56(10), 978-982
- [51] WILLIAMSON, G.K a W.H HALL. X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram. *Acta Metallurgica*, 1953, 1(1), 22-31
- [52] JENKINS, Ron a R. L. SNYDER. *Introduction to X-ray powder diffractometry*. New York: Wiley, c1996. ISBN 978-0-471-51339-1
- [53] RAVASZOVÁ, Simona. *Studie vlivu mlecího procesu na vlastnosti alitu: Bakalářská práce*. Fakulta stavební, Brno, 2016
- [54] COURTIAL, M., NOIRFONTAINE, M.N., DUNSTETTER, F., GASECKI, G. (2003). *Polymorphism of Tricalcium Silicate in Portland cement : A fast visual identification of structure and superstructure*. *Powder Diffraction*, 2003. Vol. 18, no. 1.

- [55] VŠIANSKÝ, D., *RTG-difraktometrické metódy fázovej analýzy slínok a cementárskych surovín*. Brno: Výzkumný ústav stavebních hmot, a.s., 2008. s. 51-60, 9.s. ISBN 978-80-254-1460-6.
- [56] WESSELSKY, A., JENSEN, O.M. (2009). *Synthesis of pure Portland cement phases. Cement and Concrete Research*, 2009. Vol. 39, no. 11.

Zoznam obrázkov

Obr. 1 : Fázový diagram sústavy CaO-SiO ₂ [5]	12
Obr. 2 : Vzorka slínok pod optickým mikroskopom, alit (modré kryštály), belit (hnedé kryštál) [7]	14
Obr. 3 : Fázový diagram sústavy CaO-Al ₂ O ₃ [5]	15
Obr. 4 : Rentgenové difrakčné záznamy C ₃ S (A,B,C – triklinické, D – monoklinické, E,F – romboedrické modifikácie) [3]	18
Obr. 5 : Kryštalografické sústavy [23]	21
Obr. 6 : Monokryštál vs. Polykryštál [25]	22
Obr. 7 : Elektromagnetické žiarenie [27]	23
Obr. 8 : Schéma rentgenového difraktografu [30]	24
Obr. 9 : Princíp difrakcie RTG žiarenia [34]	25
Obr. 10 : Braggova rovnica [36]	26
Obr. 11 : Difrakcia RTG žiarenia na štruktúrnej rade atómov	27
Obr. 12 : Difrakčný záznam [40]	28
Obr. 13 : Vznik prednostnej orientácie v plochej lisovanej práškovej vzorke u doštičkovitých kryštálov vrstevnatých štruktúr [23]	30
Obr. 14 : Williamson–Hallov graf [51]	34
Obr. 15 : Difraktogramy monoklinických polymorfov alitu po 2. výpale (M1-alit monoklinický M1, M3-alit monoklinický M3, B-Belit, L-Vápno)	46
Obr. 16 : Polymorfy alitu M1 a M3	47
Obr. 17 : Difraktogram M1-CN a M3-CN po 2. výpale na uhloch 2θ : 31-33 °	47
Obr. 18 : Difraktogram M1-CN a M3-CN po 2. výpale na uhloch 2θ : 51-53 °	48
Obr. 19 : Difraktogram M1-S a M3-S po 2 výpale na uhloch 2θ : 31-33 °	48
Obr. 20 : Difraktogram M1-S a M3-S po 2. výpale na uhloch 2θ : 51-53 °	49
Obr. 21 : Difraktogram M3-CN na uhloch 2θ : 31-33 °	50
Obr. 22 : Difraktogram M3-CN na uhloch 2θ : 51-53 °	50
Obr. 23 : Difraktogram M3-CN na uhloch 2θ : 31-33 °	51

Obr. 24 : Difraktogram M3-CN na uhloch $2\theta : 51-53^\circ$	51
Obr. 25 : Snímka z optického mikroskopu monoklinického alitu M3-CN	52
Obr. 26 : Difraktogram sklonu materiálu k prednostnej orientácii	53
Obr. 27 : Kryštalografické roviny.....	54
Obr. 28 : Vplyv teploty výpalu pri izotermickej výdržii 1 hod v rovine 009	55
Obr. 29 : Vplyv teploty výpalu pri izotermickej výdržii 1 hod v rovine 4-45.....	55
Obr. 30 : Vplyv teploty výpalu pri izotermickej výdržii 1 hod v rovine 048	55
Obr. 31 : Graf. znázornenie štandardu LaB_6	57
Obr. 32 : Grafické znázornenie vplyvu teploty výpalu a izotermickej výdržie na veľkosť kryštalitov v rovine 009.....	59
Obr. 33 : Grafické znázornenie vplyvu teploty výpalu a izotermickej výdržie na veľkosť kryštalitov v rovine 4-45	60
Obr. 34 : Detailnejší výrez grafu vplyvu teploty výpalu a izotermickej výdržie na veľkosť kryštalitov v rovine 4-45	60
Obr. 35 : Graf. znázornenie vplyvu teploty výpalu a izotermickej výdržie na veľkosť kryštalitov v rovine 048.....	62
Obr. 36 : Difraktogramy triklinického alitu pri teplote výpalu 1450°C a izotermických výdržiach (A-alit triklinický, B-belit, L-vápno, P-portlandit)	63
Obr. 37 : Vplyv izotermickej výdržie pri teplote výpalu 1450°C v rovine 009	64
Obr. 38 : Vplyv izotermickej výdržie pri teplote výpalu 1450°C v rovine 4-45.....	64
Obr. 39 : Vplyv izotermickej výdržie pri teplote výpalu 1450°C v rovine 048	64
Obr. 40 : Graf. znázornenie vplyvu izotermickej výdržie pri teplote 1450°C na veľkosť kryštalitov v rovine 048.....	65
Obr. 41: Snímka z optického mikroskopu triklinického alitu	66
Obr. 42 : Difraktogram sklonu materiálu k prednostnej orientácii	66
Obr. 43 : Porovnanie difrakčných záznamov surovinovej múčky pred a po mletí v SIMOLOYER CM01.....	67
Obr. 44 : Difraktogramy triklinického alitu – Zoz pri teplote výpalu 1450°C a izotermických výdržiach (A-alit triklinický, B-belit, L-vápno)	68
Obr. 45 : Vplyv izotermickej výdržie triklinického alitu – Zoz pri teplote výpalu 1450°C v rovine 009.....	69
Obr. 46 : Vplyv izotermickej výdržie triklinického alitu – Zoz pri teplote výpalu 1450°C v rovine 4-45.....	69

Obr. 47 : Vplyv izotermickej výdrže triklinického alitu – Zoz pri teplote výpalu 1450 °C v rovine 048	69
Obr. 48 : Graf. znázornenie vplyvu izotermickej výdrže pri teplote 1450 °C na veľkosť kryštálov v rovine 048 triklinického alitu – ZOZ.....	70
Obr. 49 : Snímka z optického mikroskopu triklinického alitu pripraveného homogenizáciou v mlyne SIMOLOYER CM01	71
Obr. 50 : Difraktogramy monoklinického polymorfu alitu M3 (M3-alit monoklinický)...	86
Obr. 51 : Difraktogramy monoklinického polymorfu alitu M3 (M3-alit monoklinický)...	86
Obr. 52 : Difraktogramy triklinického alitu pre teplotu výpalu 1350 °C s výdržou 0 - 5 hod (A-alit triklinický, B-belit, L-vápno, P- portlandit).....	87
Obr. 53 : Difraktogramy triklinického alitu pre teplotu výpalu 1400 °C s výdržou 0 - 5 hod (A-alit triklinický, B-belit, L-vápno, P- portlandit).....	87
Obr. 54 : Difraktogramy triklinického alitu pre teplotu výpalu 1450 °C s výdržou 0 - 5 hod (A-alit triklinický, B-belit, L-vápno, P- portlandit).....	87
Obr. 55 : Difraktogramy triklinického alitu pre teplotu výpalu 1500 °C s výdržou 0 - 5 hod (A-alit triklinický, B-belit, L-vápno, P- portlandit).....	88
Obr. 56 : Difraktogramy triklinického alitu pre teplotu výpalu 1550 °C s výdržou 0 - 5 hod (A-alit triklinický, B-belit, L-vápno, P- portlandit).....	88
Obr. 57 : Difraktogramy triklinického alitu pre teplotu výpalu 1600 °C s výdržou 0 - 5 hod (A-alit triklinický, B-belit, L-vápno, P- portlandit).....	88
Obr. 58 : Grafické znázornenie vplyvu teploty výpalu a izotermickej výdrže na veľkosť kryštálov v rovine 009 NEUPRAVENÉ	92
Obr. 59 : Grafické znázornenie vplyvu teploty výpalu a izotermickej výdrže na veľkosť kryštálov v rovine 048 NEUPRAVENÉ	92

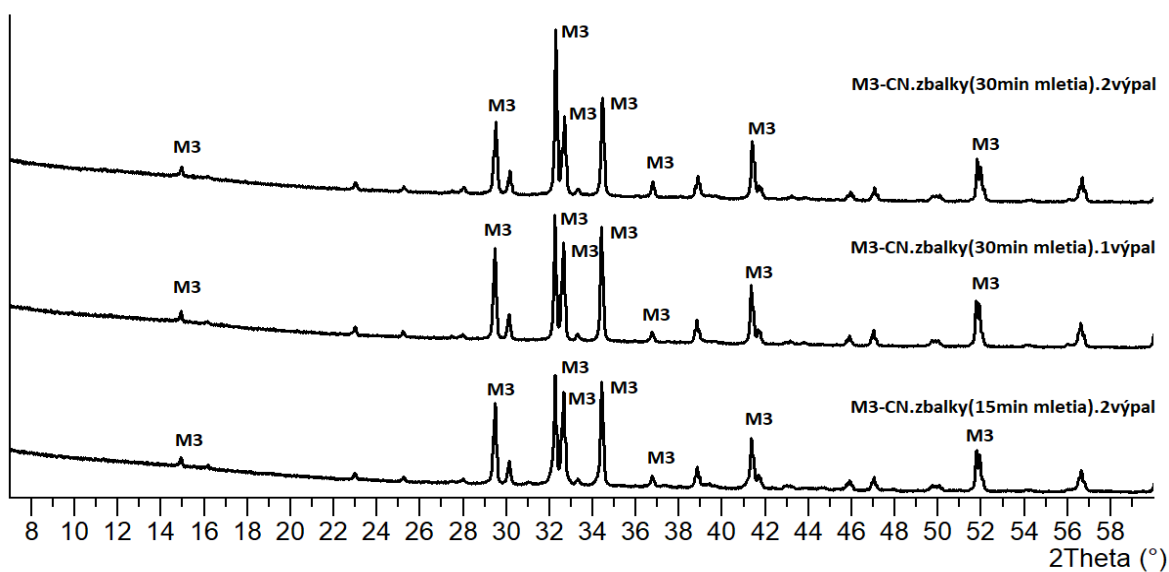
Zoznam tabuliek

Tab. 1 : Parametre jednotkovej bunky v rôznych kryštalografických sústavách [23].....	21
Tab. 2 : Mikroštruktúrne charakteristiky materiálu	31
Tab. 3 : Zloženie surovinovej zmesi [%] pre prípravu monoklinických polymorfov	37
Tab. 4 : Zloženie surovinovej zmesi [g] na 100 g slinku monoklinických polymorfov.....	37
Tab. 5 : Kryštalografické parametre minerálov	46
Tab. 6 : Kryštalografické parametre minerálov	53
Tab. 7 : Mriežkové parametre triklinického alitu	54

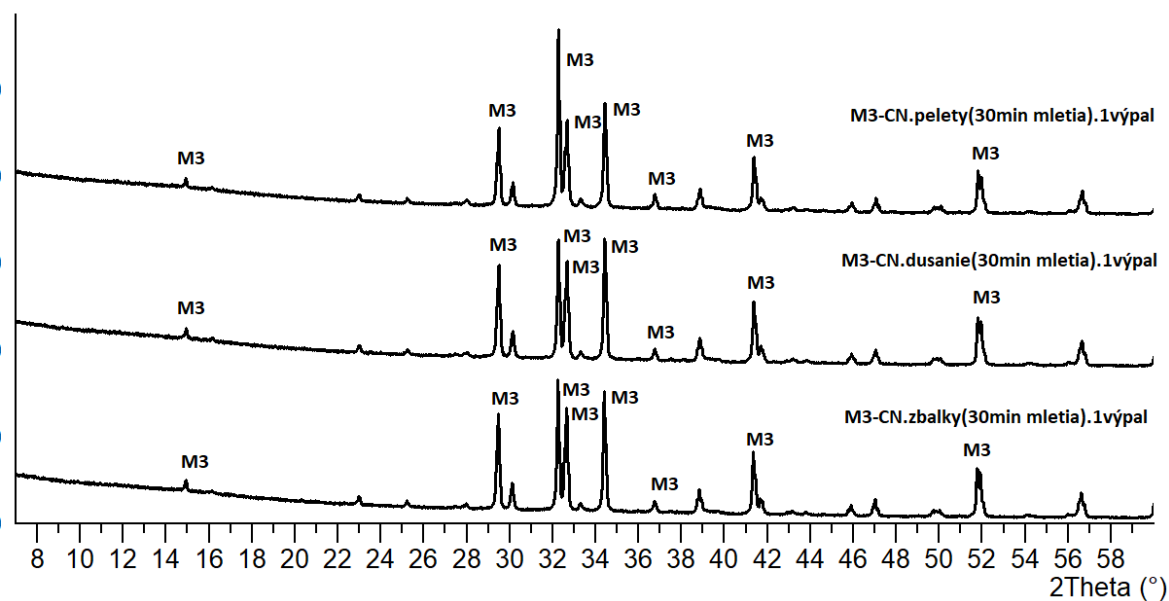
Tab. 8 : Hodnoty pološírok štandardu LaB ₆	57
Tab. 9 : Namerané pološírky píkuv v rovine 009.....	89
Tab. 10 : Veľkosť kryštálov pred korekciou v rovine 009.....	89
Tab. 11 : Pološírky po korekcii na prístrojovom rozšírení v rovine 009.....	89
Tab. 12 : Veľkosť kryštálov v rovine 009.....	89
Tab. 13 : Namerané pološírky píkuv v rovine 4-45.....	90
Tab. 14 : Veľkosť kryštálov pred korekciou v rovine 4-45.....	90
Tab. 15 : Pološírky po korekcii na prístrojovom rozšírení v rovine 4-45	90
Tab. 16 : Veľkosť kryštálov v rovine 4-45.....	90
Tab. 17 : Namerané pološírky píkuv v rovine 048.....	91
Tab. 18 : Veľkosť kryštálov pred korekciou v rovine 048.....	91
Tab. 19 : Pološírky po korekcii na prístrojovom rozšírení v rovine 048.....	91
Tab. 20 : Veľkosť kryštálov v rovine 048.....	91
Tab. 21 : Namerané pološírky píkuv v rovine 048 pre teplotu výpalu 1450 °C.....	93
Tab. 22 : Veľkosť kryštálov pred korekciou v rovine 048 pre teplotu výpalu 1450 °C ...	93
Tab. 23 : Pološírky po korekcii v rovine 048 pre teplotu výpalu 1450 °C.....	93
Tab. 24 : Veľkosť kryštálov v rovine 048 pre teplotu výpalu 1450 °C.....	93
Tab. 25 : Namerané pološírky píkuv v rovine 048 pre teplotu 1450 °C – ZOZ.....	94
Tab. 26 : Veľkosť kryštálov pred korekciou v rovine 048 pre teplotu 1450 °C – ZOZ....	94
Tab. 27 : Pološírky po korekcii v rovine 048 pre teplotu 1450 °C – ZOZ.....	94
Tab. 28 : Veľkosť kryštálov v rovine 048 pre teplotu 1450 °C – ZOZ.....	94

Prílohy

Protokol 1

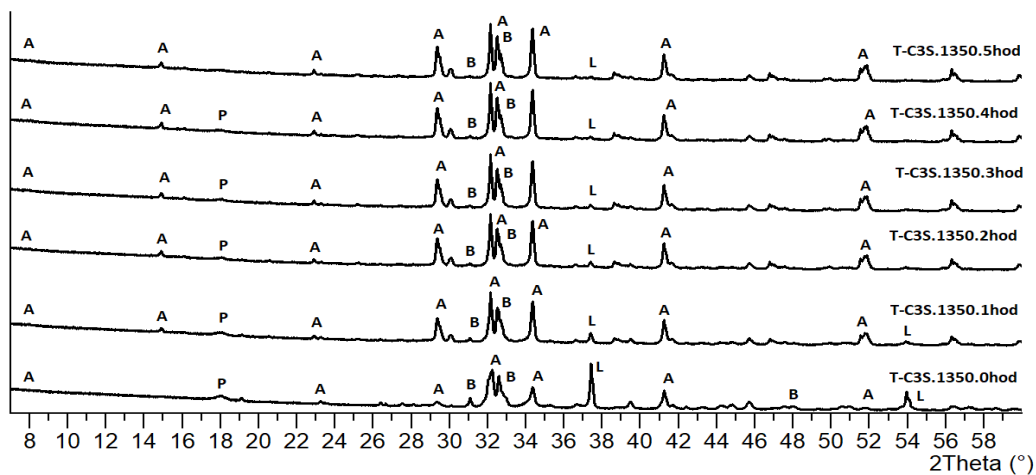


Obr. 50 : Difraktogramy monoklinického polymorfu alitu M3 (M3-alit monoklinický)

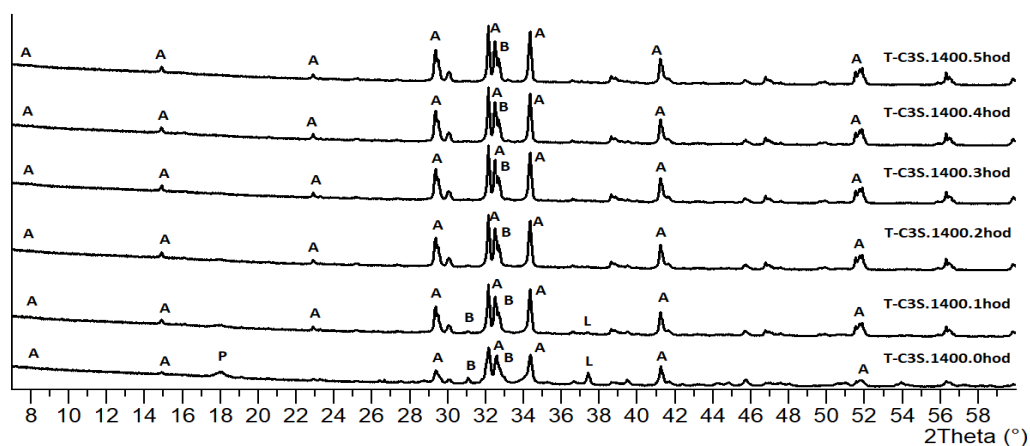


Obr. 51 : Difraktogramy monoklinického polymorfu alitu M3 (M3-alit monoklinický)

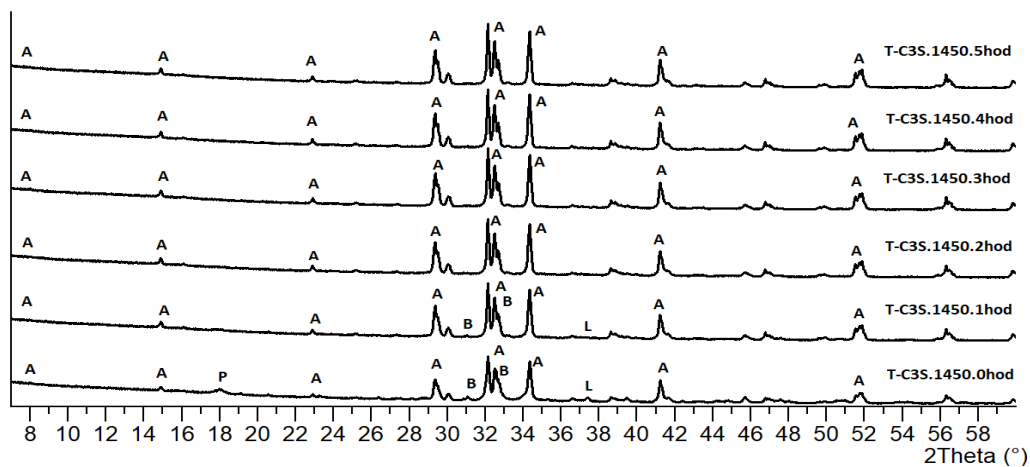
Protokol 2



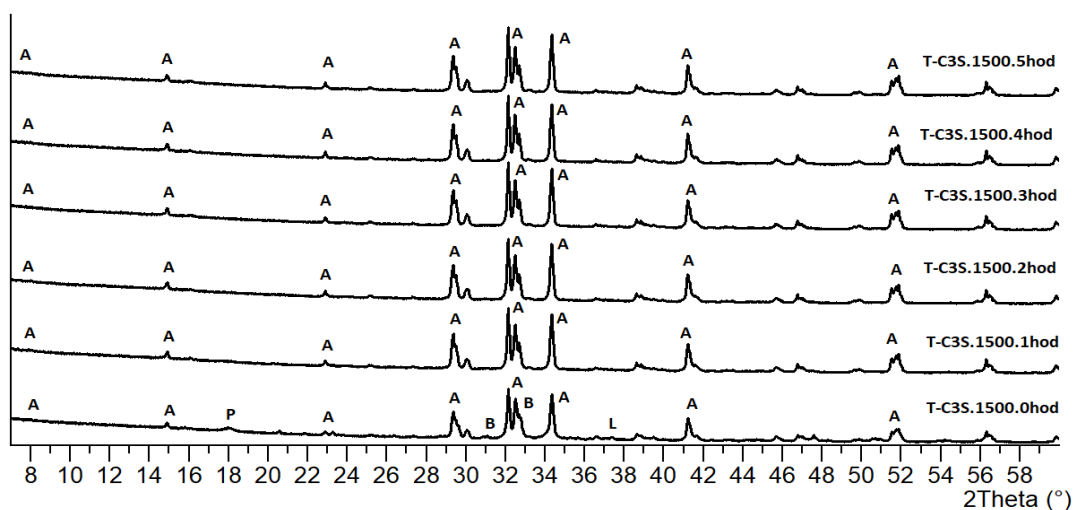
Obr. 52 : Difraktogramy triklinického alitu pre teplotu výpalu 1350 °C s výdržou 0 - 5 hod
(A-alit triklinický, B-belit, L-vápno, P- portlandit)



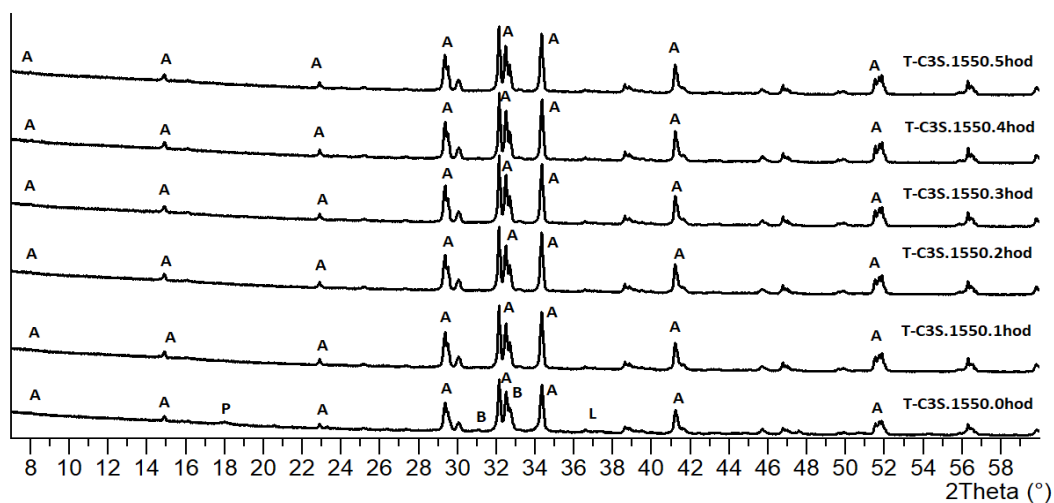
Obr. 53 : Difraktogramy triklinického alitu pre teplotu výpalu 1400 °C s výdržou 0 - 5 hod
(A-alit triklinický, B-belit, L-vápno, P- portlandit)



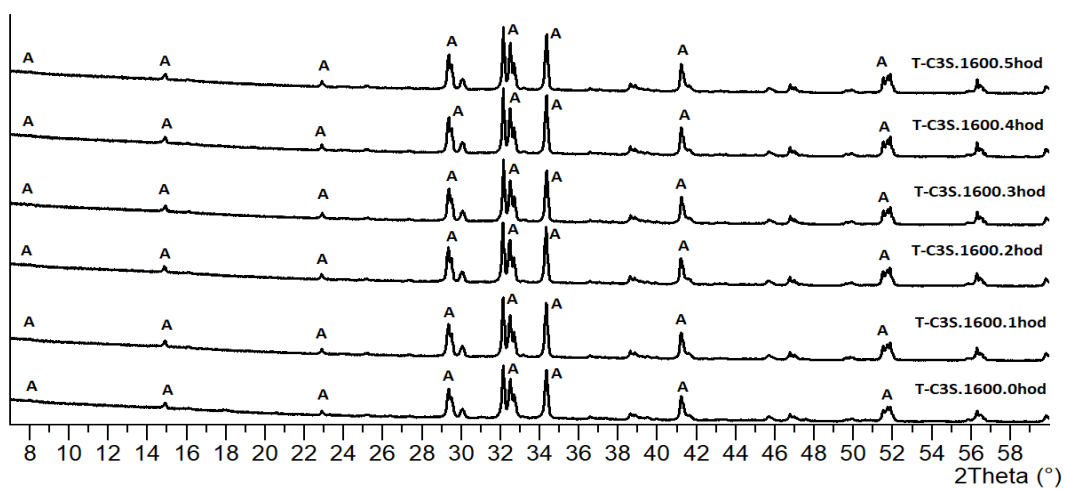
Obr. 54 : Difraktogramy triklinického alitu pre teplotu výpalu 1450 °C s výdržou 0 - 5 hod
(A-alit triklinický, B-belit, L-vápno, P- portlandit)



Obr. 55 : Difraktogramy triklinického alitu pre teplotu výpalu 1500 °C s výdržou 0 - 5 hod
(A-alit triklinický, B-belit, L-vápno, P- portlandit)



Obr. 56 : Difraktogramy triklinického alitu pre teplotu výpalu 1550 °C s výdržou 0 - 5 hod
(A-alit triklinický, B-belit, L-vápno, P- portlandit)



Obr. 57 : Difraktogramy triklinického alitu pre teplotu výpalu 1600 °C s výdržou 0 - 5 hod
(A-alit triklinický, B-belit, L-vápno, P- portlandit)

Protokol 3

Rovina 009

Tab. 9 : Namerané pološírky pík v rovine 009

	FWHM [rad]					
	0 hod	1 hod	2 hod	3 hod	4 hod	5 hod
1350 °C	0,00387	0,00289	0,00246	0,00231	0,00222	0,00206
1400 °C	0,00185	0,00124	0,00234	0,00202	0,00194	0,00244
1450 °C	0,00366	0,00221	0,00211	0,00192	0,00178	0,00196
1500 °C	0,00284	0,00232	0,00206	0,00222	0,00191	0,00215
1550 °C	0,00278	0,00206	0,00217	0,00197	0,00189	0,00150
1600 °C	0,00233	0,00227	0,00191	0,00173	0,00198	0,00206

Tab. 10 : Veľkosť kryštálov pred korekciou v rovine 009

	Veľkosť kryštálov [nm]					
	0 hod	1 hod	2 hod	3 hod	4 hod	5 hod
1350 °C	42,241	56,696	66,366	70,881	73,665	79,269
1400 °C	88,468	132,078	70,034	81,121	84,407	66,983
1450 °C	44,655	74,014	77,501	85,251	91,937	83,282
1500 °C	57,531	70,402	79,336	73,665	85,797	76,117
1550 °C	58,867	79,336	75,504	82,841	86,669	109,041
1600 °C	70,349	72,024	85,562	94,819	82,476	79,471

$$B(2\theta) = \frac{K \cdot \lambda}{L \cdot \cos \theta}$$

Tab. 11 : Pološírky po korekcii na prístrojovom rozšírení v rovine 009

	FWHM [rad]					
	0 hod	1 hod	2 hod	3 hod	4 hod	5 hod
1350 °C	0,00372	0,00267	0,00221	0,00204	0,00194	0,00175
1400 °C	0,00150	0,00059	0,00207	0,00170	0,00160	0,00219
1450 °C	0,00350	0,00192	0,00181	0,00158	0,00141	0,00164
1500 °C	0,00263	0,00205	0,00175	0,00194	0,00157	0,00185
1550 °C	0,00256	0,00175	0,00187	0,00165	0,00154	0,00103
1600 °C	0,00206	0,00199	0,00157	0,00134	0,00166	0,00175

$$\beta = \sqrt{B^2 - b^2}$$

Tab. 12 : Veľkosť kryštálov v rovine 009

	Veľkosť kryštálov [nm]					
	0 hod	1 hod	2 hod	3 hod	4 hod	5 hod
1350 °C	44,010	61,204	73,941	80,347	84,472	93,247
1400 °C	45,000	71,000	79,120	96,303	101,943	74,797
1450 °C	46,760	84,999	90,404	103,440	116,112	99,980
1500 °C	62,258	79,651	93,357	84,472	104,420	88,229
1550 °C	63,962	93,357	87,278	99,218	106,004	110,000
1600 °C	79,575	82,024	103,997	122,086	98,594	93,576

$$L = \frac{K \cdot \lambda}{\cos \theta} \cdot \frac{1}{\sqrt{B^2 - b^2}}$$

Rovina 4-45

Tab. 13 : Namerané pološírky pík v rovine 4-45

	FWHM [rad]					
	0 hod	1 hod	2 hod	3 hod	4 hod	5 hod
1350 °C	0,00508	0,00330	0,00325	0,00318	0,00320	0,00339
1400 °C	0,00460	0,00325	0,00334	0,00335	0,00335	0,00337
1450 °C	0,00364	0,00334	0,00337	0,00346	0,00356	0,00356
1500 °C	0,00341	0,00346	0,00349	0,00353	0,00344	0,00353
1550 °C	0,00339	0,00332	0,00353	0,00347	0,00356	0,00361
1600 °C	0,00351	0,00361	0,00354	0,00358	0,00173	0,00180

Tab. 14 : Veľkosť kryštálov pred korekciou v rovine 4-45

	Veľkosť kryštálov [nm]					
	0 hod	1 hod	2 hod	3 hod	4 hod	5 hod
1350 °C	32,709	50,255	51,091	52,212	51,927	48,988
1400 °C	36,095	51,091	49,756	49,497	49,523	49,267
1450 °C	45,651	49,756	49,267	48,024	46,613	46,613
1500 °C	48,712	47,999	47,544	47,074	48,267	47,074
1550 °C	48,962	50,044	47,074	47,783	46,613	45,938
1600 °C	47,284	45,938	46,842	46,385	95,757	92,053

$$B(2\theta) = \frac{K \cdot \lambda}{L \cdot \cos \theta}$$

Tab. 15 : Pološírky po korekcii na prístrojové rozšírení v rovine 4-45

	FWHM [rad]					
	0 hod	1 hod	2 hod	3 hod	4 hod	5 hod
1350 °C	0,00497	0,00314	0,00309	0,00301	0,00303	0,00323
1400 °C	0,00449	0,00309	0,00318	0,00320	0,00319	0,00321
1450 °C	0,00349	0,00318	0,00321	0,00330	0,00341	0,00341
1500 °C	0,00325	0,00331	0,00334	0,00338	0,00329	0,00338
1550 °C	0,00323	0,00316	0,00338	0,00332	0,00341	0,00347
1600 °C	0,00336	0,00347	0,00339	0,00343	0,00140	0,00149

$$\beta = \sqrt{B^2 - b^2}$$

Tab. 16 : Veľkosť kryštálov v rovine 4-45

	Veľkosť kryštálov [nm]					
	0 hod	1 hod	2 hod	3 hod	4 hod	5 hod
1350 °C	33,391	52,839	53,813	55,128	54,793	51,371
1400 °C	37,018	53,813	52,259	51,960	51,990	51,693
1450 °C	47,562	52,259	51,693	50,263	48,652	48,652
1500 °C	51,054	50,235	49,714	49,177	50,542	49,177
1550 °C	51,342	52,593	49,177	49,987	48,652	47,886
1600 °C	49,417	47,886	48,913	48,394	50,000	51,000

$$L = \frac{K \cdot \lambda}{\cos \theta} \cdot \frac{1}{\sqrt{B^2 - b^2}}$$

Rovina 048

Tab. 17 : Namerané pološírky píkov v rovine 048

	FWHM [rad]					
	0 hod	1 hod	2 hod	3 hod	4 hod	5 hod
1350 °C	0,00249	0,00213	0,00197	0,00216	0,00211	0,00218
1400 °C	0,00194	0,00213	0,00192	0,00217	0,00204	0,00195
1450 °C	0,00194	0,00253	0,00218	0,00219	0,00218	0,00203
1500 °C	0,00230	0,00238	0,00221	0,00219	0,00207	0,00203
1550 °C	0,00248	0,00215	0,00205	0,00200	0,00205	0,00213
1600 °C	0,00232	0,00213	0,00201	0,00198	0,00206	0,00198

Tab. 18 : Veľkosť kryštálov pred korekciou v rovine 048

	Veľkosť kryštálov [nm]					
	0 hod	1 hod	2 hod	3 hod	4 hod	5 hod
1350 °C	73,849	86,560	93,455	85,164	87,276	84,483
1400 °C	95,138	86,560	96,003	84,890	90,337	94,289
1450 °C	95,138	72,830	84,618	84,012	84,483	90,803
1500 °C	80,003	77,365	83,481	84,146	89,192	90,647
1550 °C	74,421	85,578	89,952	92,150	90,029	86,560
1600 °C	79,401	86,560	91,432	93,207	89,495	93,207

$$B(2\theta) = \frac{K \cdot \lambda}{L \cdot \cos\theta}$$

Tab. 19 : Pološírky po korekcii na prístrojové rozšírení v rovine 048

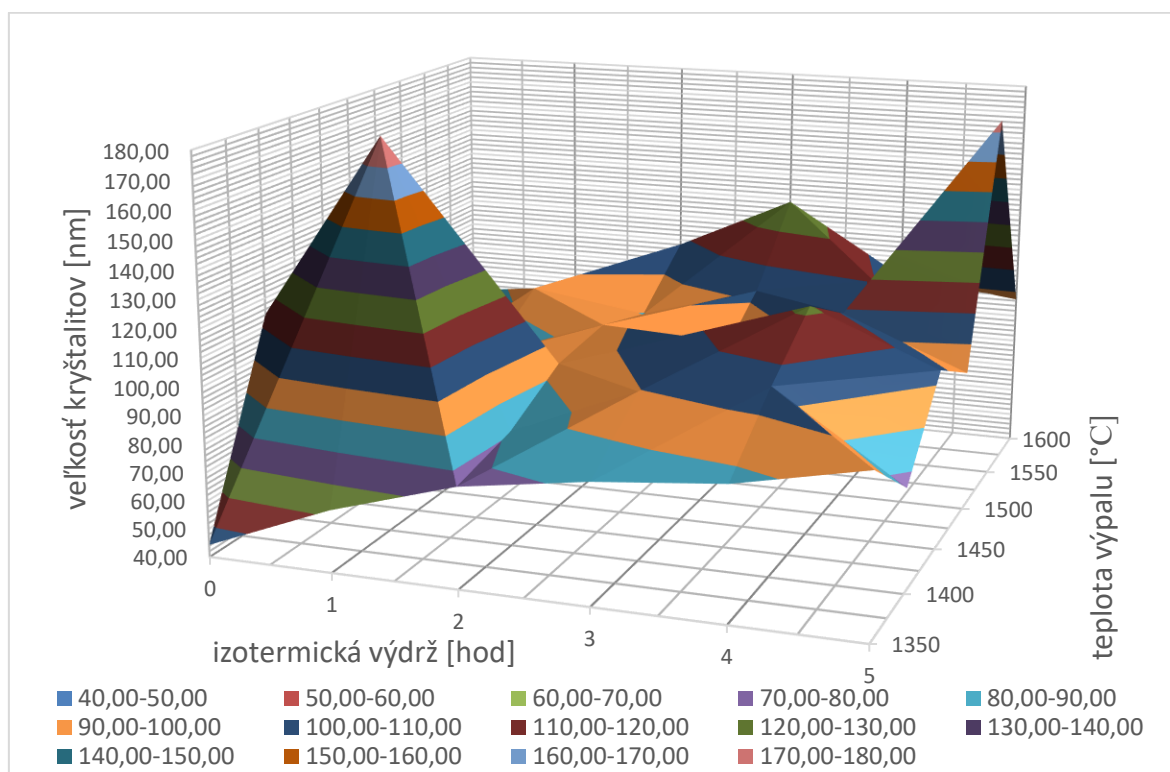
	FWHM [rad]					
	0 hod	1 hod	2 hod	3 hod	4 hod	5 hod
1350 °C	0,00226	0,00185	0,00166	0,00189	0,00183	0,00191
1400 °C	0,00162	0,00185	0,00160	0,00189	0,00174	0,00164
1450 °C	0,00162	0,00230	0,00190	0,00192	0,00191	0,00173
1500 °C	0,00204	0,00213	0,00194	0,00192	0,00177	0,00173
1550 °C	0,00224	0,00187	0,00175	0,00170	0,00175	0,00185
1600 °C	0,00206	0,00185	0,00171	0,00167	0,00177	0,00167

$$\beta = \sqrt{B^2 - b^2}$$

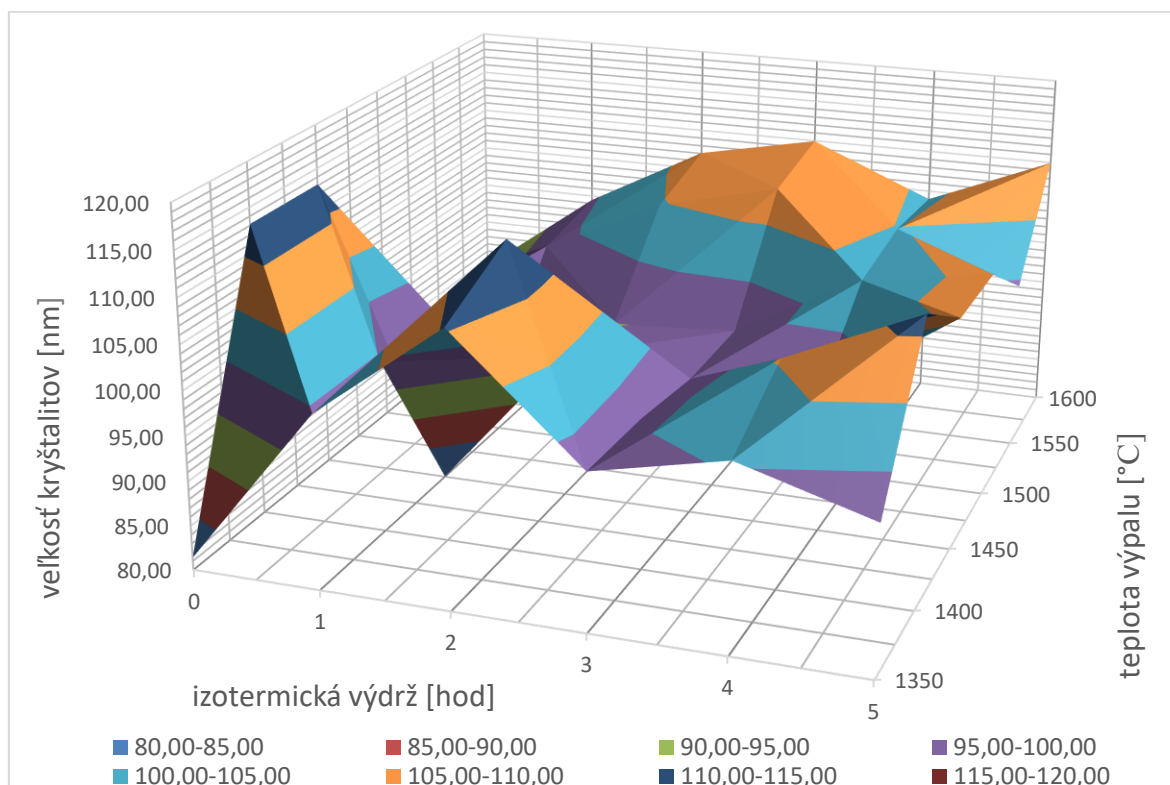
Tab. 20 : Veľkosť kryštálov v rovine 048

	Veľkosť kryštálov [nm]					
	0 hod	1 hod	2 hod	3 hod	4 hod	5 hod
1350 °C	81,561	99,788	110,797	97,666	100,889	96,642
1400 °C	85,000	99,788	115,117	97,254	105,703	112,195
1450 °C	88,000	80,195	96,845	95,940	96,642	106,452
1500 °C	90,093	86,376	95,151	96,139	103,883	106,201
1550 °C	82,334	98,292	105,089	108,641	105,211	99,788
1600 °C	89,237	99,788	107,470	110,385	104,361	110,385

Protokol 4



Obr. 58 : Grafické znázornenie vplyvu teploty výpalu a izotermickej výdrže na veľkosť kryštálov v rovine 009 NEUPRAVENÉ



Obr. 59 : Grafické znázornenie vplyvu teploty výpalu a izotermickej výdrže na veľkosť kryštálov v rovine 048 NEUPRAVENÉ

Protokol 5

Tab. 21 : Namerané pološírky píkov v rovine 048 pre teplotu výpalu 1450 °C

	FWHM [rad]							
	0 hod	0,5 hod	1 hod	1,5 hod	2 hod	3 hod	4 hod	5 hod
1450 °C	0,0023	0,0022	0,0021	0,0021	0,0021	0,0021	0,0021	0,0021

Tab. 22 : Veľkosť kryštálov pred korekciou v rovine 048 pre teplotu výpalu 1450 °C

	Veľkosť kryštálov [nm]							
	0 hod	0,5 hod	1 hod	1,5 hod	2 hod	3 hod	4 hod	5 hod
1450 °C	78,746	84,416	87,207	87,933	86,209	86,776	87,933	87,641

Tab. 23 : Pološírky po korekcii v rovine 048 pre teplotu výpalu 1450 °C

	FWHM [rad]							
	0 hod	0,5 hod	1 hod	1,5 hod	2 hod	3 hod	4 hod	5 hod
1450 °C	0,00208	0,00191	0,00183	0,00181	0,00185	0,00184	0,00181	0,00181

Tab. 24 : Veľkosť kryštálov v rovine 048 pre teplotu výpalu 1450 °C

	Veľkosť kryštálov [nm]							
	0 hod	0,5 hod	1 hod	1,5 hod	2 hod	3 hod	4 hod	5 hod
1450 °C	88,328	96,566	100,809	101,936	99,277	100,146	101,936	101,482

Protokol 6

Tab. 25 : Namerané pološírky píkov v rovine 048 pre teplotu 1450 °C – ZOZ

	FWHM [rad]				
	0 hod	0,5 hod	1 hod	1,5 hod	2 hod
1450 °C	0,0032	0,0028	0,0030	0,0028	0,0026

Tab. 26 : Veľkosť kryštálov pred korekciou v rovine 048 pre teplotu 1450 °C – ZOZ

	Veľkosť kryštálov [nm]				
	0 hod	0,5 hod	1 hod	1,5 hod	2 hod
1450 °C	58,298	65,540	61,708	66,365	69,881

Tab. 27 : Pološírky po korekcii v rovine 048 pre teplotu 1450 °C – ZOZ

	FWHM [rad]				
	0 hod	0,5 hod	1 hod	1,5 hod	2 hod
1450 °C	0,00299	0,00262	0,00280	0,00258	0,00243

Tab. 28 : Veľkosť kryštálov v rovine 048 pre teplotu 1450 °C – ZOZ

	Veľkosť kryštálov [nm]				
	0 hod	0,5 hod	1 hod	1,5 hod	2 hod
1450 °C	61,605	70,349	65,670	71,371	75,800